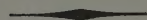




YALE UNIVERSITY
LIBRARY



STERLING
CHEMISTRY LABORATORY

WITHDRAW

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

149. BAND

MIT 269 FIGUREN IM TEXT



SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1957

PHYSIK ZEITSCHRIFT FÜR

HERAUSGEGEBEN VON
H. STÜRTZ
VERLAG

Alle Rechte vorbehalten

Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages
ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus
auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen

Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg

Printed in Germany

1
237
149

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser
Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß
solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu
betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften

Inhalt des 149. Bandes

Erstes Heft

(Abgeschlossen am 23. August 1957)

	Seite
BUCKEL, W., und R. HILSCH, Die Stabilisierung des Zwischenzustandes der Supraleitung durch kritische Ströme. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 25. Mai 1957)	1
MEYER, E., und G. SESSLER, Schallausbreitung in Gasen bei hohen Frequenzen und sehr niedrigen Drucken. Mit 19 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. April 1957)	15
MEIER, H., Quantitative Untersuchung der spektralen Emission an Stoßentladungen über einen Quecksilberhöchstdruckbogen. Mit 12 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. April 1957)	40
BOGEN, P., Experimentelle Prüfung der Holtsmarkschen Theorie der Linienverbreiterung. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. Mai 1957)	62
MADER, S., Elektronenmikroskopische Untersuchung der Gleitlinienbildung auf Kupfereinkristallen. Mit 16 Figuren im Text. (Eingegangen am 28. März 1957)	73
APPEL, H., und H. SCHOPPER, Messung der Korrelation zwischen β - und zirkular polarisierter γ -Strahlung an Co^{60} , Zr^{95} und Sb^{124} . (Eingegangen am 11. Juli 1957)	103
FISCHER, A., Elektrolumineszenz von Diamant. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 21. Juni 1957)	107
DONTH, H., Zur Theorie des Tieftemperaturmaximums der inneren Reibung von Metallen. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 23. Mai 1957)	111

Zweites Heft

(Abgeschlossen am 2. Oktober 1957)

BRANDMÜLLER, J., und H. SCHRÖTTER, Das Intensitätsverhältnis von Raman- und Rayleigh-Linien beim Tetrachlorkohlenstoff. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 14. Juni 1957)	131
SCHÖNHEIT, E., Massenspektroskopische Untersuchungen der Photoionisation in Gasen. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 9. März 1957)	153
BREITLING, G., Übergangseffekte bei schnellen Elektronenstrahlen. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 1. Juni 1957)	180
BASS, R., D. ROSSBERG und G. ZIEGLER, Die elastischen Konstanten des Eises. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 26. Juni 1957)	199

	Seite
HUSTER, E., und E. ZIEGLER, Zur Ausbreitung der Entladung in selbstlöschenden Zählrohren. II. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 12. September 1957)	583
BARTELS, H., und R. BEUCHELT, Über die typischen Erscheinungsformen im Spektrum dichter Plasmen. I. (Theoretische Grundlagen.) Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 3. August 1957)	594
BARTELS, H., und R. BEUCHELT, Über die typischen Erscheinungsformen im Spektrum dichter Plasmen. II. Deutung der spektralen Strahldichteverteilung dichter Plasmen an Stoßentladungen über Quecksilberhöchstdruckbögen. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 3. August 1957)	608
MEIXNER, J., Zur statistischen Thermodynamik irreversibler Prozesse. (Eingegangen am 2. September 1957)	624
DEHLINGER, U., Mechanismen der Keimbildung in Kristallen. (Eingegangen am 19. September 1957)	647
Autorenverzeichnis	655

Aus dem I. Physikalischen Institut Göttingen

Die Stabilisierung des Zwischenzustandes der Supraleitung durch kritische Ströme

Von

W. BUCKEL und R. HILSCH

Mit 9 Figuren im Text

(Eingegangen am 25. Mai 1957)

An dünnen Zinnschichten wird der stromerzwungene Übergang vom supraleitenden zum normalleitenden Zustand untersucht. Bei geeigneten Verhältnissen im Meßkreis können alle Zwischenzustände mit beliebigen Widerständen zwischen 0 und dem Normalwiderstand R_n stabil eingestellt werden. Die hierfür notwendigen Bedingungen werden diskutiert. Dabei spielt die Joulesche Wärme, die im Zwischenzustand in den normalleitenden Bereichen entwickelt wird, eine entscheidende Rolle. Sie führt zu Instabilitäten im Meßkreis, die ein sprunghaftes Auftauchen von Normalwiderstand zur Folge haben. Die in früheren Untersuchungen dieser Übergänge oft beobachteten Hysteresiserscheinungen lassen sich aus den gewonnenen Ergebnissen zwanglos erklären.

§ 1. Einleitung

Der supraleitende Zustand kann durch überkritische Magnetfelder oder Belastungsströme zerstört werden. Die Umwandlung läuft dabei im allgemeinen über den sog. Zwischenzustand der Supraleitung, in dem ein Gemenge von noch supraleitenden und bereits normalleitend gewordenen Bereichen vorliegt. Auch bei ideal homogenen Supraleitern* (Übergangstemperatur T_s und kritisches Feld H_c im ganzen Volumen einheitlich) können solche Zwischenzustände mit beliebigem Mischungsverhältnis der beiden Phasen stabil erzeugt werden.

Bei den meisten Untersuchungen über den Zwischenzustand der Supraleitung wird eine einfache geometrisch bedingte Möglichkeit zur Erzeugung solcher Zustände verwendet. Für eine supraleitende Kugel im homogenen Magnetfeld z.B. tritt wegen der Feldverdrängung die größte Feldstärke am Äquator auf. Hier wird bereits H_c erreicht, wenn das Außenfeld H_0 erst den Wert $\frac{2}{3} H_c$ besitzt. Beim Überschreiten dieses Wertes muß die Umwandlung einsetzen, kann aber nicht bis zur vollständigen Normalleitung führen, da dann die Permeabilität $\mu = 1$

* Praktisch hat jede (auch einkristalline) Probe eine endliche Breite T der Übergangskurve. Auch durch Einstellen einer Temperatur innerhalb der Übergangskurve kann ein Gemenge von supra- und normalleitenden Bereichen erhalten werden. Diese ausschließlich durch die Inhomogenitäten ermöglichten Übergangszustände sollte man nicht als Zwischenzustand bezeichnen.

vorliegen würde, und damit das Magnetfeld in der Probe sicher überall unterkritisch wäre. Die vollständige Normalleitung kann erst für $H_0 = H_c$ erzwungen werden. Im Bereich $\frac{2}{3}H_c \leq H_0 \leq H_c$ liegt der Zwischenzustand vor. Man sieht, daß der Variationsbereich des Außenfeldes, in dem ein Zwischenzustand auftritt, von der geometrischen Gestalt der Probe (Entmagnetisierungsfaktor) abhängt. Je kleiner der Entmagnetisierungsfaktor der Probe ist, um so kleiner wird auch dieser Variationsbereich.

Sehr viel seltener ist die Umwandlung durch überkritische Ströme untersucht worden. F. LONDON¹ hat unter besonders einfachen Annahmen eine Berechnung dieser Umwandlung für zylindrische Drähte durchgeführt. Danach sollte bei Erreichen einer kritischen Stromstärke i_c un stetig der halbe Normalwiderstand auftreten, während die volle Normalleitung mit wachsendem Strom nur asymptotisch erreicht wird. Der Zusammenhang von Belastungsstrom i und Widerstand R soll für $i \geq i_c$ lauten:

$$\frac{R}{R_n} = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \sqrt{1 - \left(\frac{i_c}{i} \right)^2} \right\}$$

(R_n = Widerstand bei vollständiger Normalleitung, i_c = Belastungsstrom, bei dem die Umwandlung einsetzt; $i_c = 2\pi a H_c$; a = Drahtradius).

Experimentelle Untersuchungen von SHUBNIKOV und ALEKSEYEVSKY², von SCOTT³ und neuerdings von RINDERER⁴ scheinen die theoretische Betrachtung wenigstens qualitativ zu bestätigen. In allen diesen Arbeiten wird bei Erreichen einer kritischen Stromstärke ein sprunghaftes Auftauchen von etwa 0,7 des Normalwiderstandes beobachtet. Beliebige Zwischenzustände mit $R/R_n < 0,7$ können meist nicht stabilisiert werden. Häufig treten ausgeprägte Hysteresiserscheinungen auf.

Große Schwierigkeiten bereitet bei diesen Untersuchungen die Joulesche Wärme, die beim Auftauchen von Normalwiderstand entwickelt wird und auch bei sehr guter Wärmeableitung unvermeidlich zu einer Erwärmung des Versuchsstückes führen muß. Je nach den Schaltbedingungen im Stromkreis des Supraleiters ergibt die Erwärmung Instabilitäten, die zu einem sprunghaften Auftauchen von Normalwiderstand führen. Insbesondere hängt die Größe des sprunghaft auftretenden Normalwiderstandes in starkem Maße von der Erwärmung und den Schaltbedingungen ab. Die Kenntnis dieser Einflüsse ist für die Deutung der beobachteten Übergangskurven entscheidend wichtig.

¹ LONDON, F.: Une conception nouvelle de la supraconductibilité. Paris: Hermann & Cie. 1937.

² SHUBNIKOV, L. W., u. N. E. ALEKSEYEVSKY: Nature, Lond. **138**, 804 (1936).

³ SCOTT, B. RUSSEL: J. Res. Nat. Bur. Stand. **41**, 581 (1948).

⁴ RINDERER, L.: Helv. phys. Acta **29**, 339 (1956).

Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, diese Verhältnisse eingehend zu untersuchen. Wir werden zeigen, daß jeder beliebige Zwischenzustand im gesamten Bereich $0 < R < R_n$ stationär hergestellt werden kann, wenn geeignete Stabilitätsbedingungen eingehalten werden.

§ 2. Die Stabilisierungsbedingung für den Zwischenzustand

Eine notwendige Bedingung für die Stabilisierung von Zwischenzuständen kann etwa in folgender Weise formuliert werden. *Die im Zwischenzustand auftretenden normalleitenden Bereiche müssen eine schwächende Rückwirkung auf die erzeugende Ursache (Strom oder Magnetfeld) haben.*

In dem eingangs erwähnten Beispiel der supraleitenden Kugel im homogenen Magnetfeld ist diese Bedingung offenbar erfüllt. Die normalleitenden Bereiche verringern die Feldverdrängung und verkleinern damit auch die Überhöhung des Feldes am Äquator der Kugel gegenüber dem Außenfeld H_0 . So wird im ganzen Variationsbereich $\frac{2}{3} H_c \leq H_0 \leq H_c$ durch das Vorhandensein einer jeweils richtigen Menge von normalleitender Phase erreicht, daß in der Kugel das kritische Feld H_c herrscht.

Im Gegensatz dazu ist bei den Untersuchungen mit kritischen Strömen die Stabilitätsbedingung meist nicht erfüllt. Die kritischen Ströme werden durch Widerstände im Versuchskreis eingestellt, die im allgemeinen sehr groß sind gegen den Normalwiderstand des Supraleiters. Für einen gut getemperten Zinn Draht mit 1 mm^2 Querschnitt und einer Länge von 5 cm beträgt der Normalwiderstand vor Eintritt der Supraleitung nur etwa $10^{-5} \Omega$. Die eingestellte (kritische) Stromstärke als Ursache der Zerstörung der Supraleitung wird dann, im Gegensatz zu der obigen Bedingung, durch die auftretende Normalleitung praktisch nicht beeinflusst. Es liegen bei einer solchen Anordnung hinsichtlich der Stabilität des Zwischenzustandes die gleichen Verhältnisse vor, wie bei einem dünnen Draht im magnetischen Längsfeld einer stromdurchflossenen Spule. Da der dünne Draht praktisch keine Rückwirkung auf das Längsfeld hat, ist auf diese Weise im magnetischen Fall kein Zwischenzustand zu stabilisieren.

Auch für den stromerzwungenen Übergang läßt sich aber unsere Bedingung in einfacher Weise erfüllen. Man hat dazu nur in dem Versuchskreis nach Fig. 1 dafür zu sorgen, daß der Normalwiderstand des Supraleiters möglichst groß ist im Vergleich zu allen anderen Widerständen R_s (Zuleitungen und Innenwiderstand der Spannungsquelle U_0

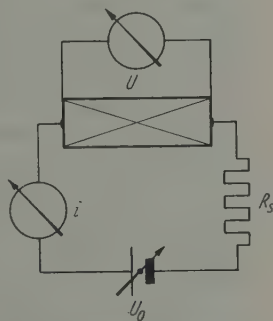


Fig. 1. Meßkreis zur Stabilisierung von Zwischenzuständen durch kritische Ströme

und des Amperemeters). Dadurch wird die geforderte Rückwirkung der auftretenden Normalleitung auf den Strom erreicht. Die kritische Stromstärke i_c wird für eine Spannung $U_0 = R_s \cdot i_c$ erhalten. Nun kann aber bei dieser Spannung U_0 kein nennenswerter Bruchteil des Normalwiderstandes auftreten, dadurch würde die Stromstärke sofort unterkritisch. Mit wachsendem U_0 wird sich bei der jeweils kritischen Stromstärke i_c jeder beliebige Widerstandswert $R = U_0/i_c - R_s$ einstellen lassen. Dazu ist allerdings wegen der unvermeidlichen Erwärmung noch eine weitere Bedingung zu beachten, die wir in §5 eingehend behandeln werden. Entscheidend für die Stabilisierung ist aber ein im Vergleich zu den übrigen Widerständen großer Normalwiderstand des Supraleiters. Besonders leicht lassen sich große Normalwiderstände bei dünnen aufgedampften Filmen herstellen. Wir verwenden deshalb für diese Untersuchungen aufgedampfte Schichten, deren sonstige Eigenschaften wir in einer Reihe von Untersuchungen eingehend studiert haben.

§ 3. Zur Versuchsanordnung

Als Versuchssubstanz haben wir Zinn gewählt, weil uns die Eigenschaften aufgedampfter Zinnschichten aus früheren Untersuchungen⁵

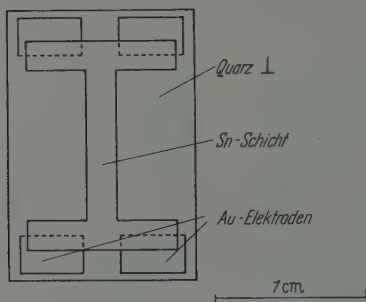


Fig. 2. Anordnung der Versuchsschicht und der aufgedampften Goldelektroden

besonders gut bekannt sind. Die Erzeugung der Schichten und die Widerstandsmessung erfolgt in einem nach der Methode der einmaligen Expansion arbeitenden Heliumkryostaten. Diese in unserem Institut gebräuchlichen Kryostaten sind mehrfach beschrieben worden, so daß hier nur die für diese Untersuchungen wesentlichen Tatsachen kurz angeführt seien.

Das Expansionsgefäß, an dessen unterem Ende der Schichtträger (Kupferplatte mit aufgeklebter kristalliner Quarzscheibe) befestigt ist, wird von zylindrischen Bechern für flüssiges H_2 und flüssiges O_2 umgeben. Durch Strahlungsschilde wird praktisch jede Zustrahlung von Energie vermieden. Die Aufdampfung des Zinns erfolgt aus einem seitlichen Schliffansatz von einem geheizten Wolframband. Die verwendete Schichtform mit den Strom- bzw. Spannungselektroden ist in Fig. 2 wiedergegeben. Erfahrungsgemäß tritt zwischen den Au-Elektroden und der Sn-Schicht ein Übergangswiderstand auf, der mit wachsender Schichtdicke kleiner wird. Da es bei unseren Versuchen wichtig ist, die

⁵ BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik 132, 420 (1952).

unnötige Wärmeentwicklung in diesen Übergangswiderständen möglichst zu vermeiden, sind in einer Reihe von Versuchen die auf den Au-Elektroden aufliegenden Teile der Versuchsschicht besonders dick aufgedampft worden.

Für die auftretende Erwärmung durch Stromheizung ist der Widerstand W zwischen Probe und Heliumbad entscheidend. Wir können aus unseren Versuchen den jeweils vorliegenden Wert von W bestimmen. Er liegt für eine federnd auf der Kupferunterlage am Heliumbad festgeklemmte kristalline Quarzplatte als Schichtträger zwischen 1 und einigen Grad Kelvin pro Milliwatt. Ähnliche Werte sind auch beim Ankoppeln über gasförmiges Helium zu erhalten. Bei anderen Schichtträgern (z.B. Kupfer mit einer dünnen, fest aufgewachsenen Cu_2O -Schicht) sind die Widerstände um den Faktor 100 kleiner und werden dann vergleichbar mit denjenigen, die man auch beim Eintauchen in flüssiges He I erhält. Wir haben absichtlich eine Reihe von Untersuchungen mit relativ großen Widerständen durchgeführt, weil dabei der Einfluß der Jouleschen Wärme besonders ausgeprägt hervortritt*.

Die Temperaturmessung erfolgt unterhalb von $5,3^\circ\text{K}$ aus dem He-Dampfdruck. Sie stimmt mit der Temperatur der Zinnschicht ohne Strombelastung sehr genau überein, da jede andere Wärmezufuhr durch Strahlung oder Leitung vermieden ist.

Die nach den Ausführungen des §2 erforderliche Spannungsquelle mit kleinem Innenwiderstand liefert ein Potentiometer, bei dem an einem Teilwiderstand von maximal $0,1\,\Omega$ Spannungen von 0 bis 2 V abgegriffen werden können. Der Strom wird aus dem Spannungsabfall an einem weiteren Widerstand von $0,1\,\Omega$ bestimmt. Auch der Widerstand der übrigen Zuleitungen kann so klein gehalten werden, daß der gesamte Serienwiderstand R_s in jedem Falle kleiner als $1\,\Omega$ bleibt. Da bei der gewählten Schichtgeometrie leicht Widerstände R_n von einigen Ohm bis zu einigen hundert Ohm erzeugt werden können, ist die Bedingung $R_n \gg R_s$ leicht zu erfüllen. Die an der Versuchsschicht auftretende Spannung wird mit einem Lichtmarkengalvanometer von hinreichend großem Innenwiderstand gemessen.

§ 4. Versuchsergebnisse

Die Fig. 3 zeigt das Widerstandsverhalten einer Zinnschicht, die auf die kristalline Quarzunterlage bei 283°K kondensiert worden ist. Der Restwiderstand beträgt $11\,\Omega$, das Widerstandsverhältnis R_n/R_{273} ist 0,14. Die Übergangskurve zur Supraleitung ist in gestrecktem Temperatur- und Widerstandsmaßstab (rechte Ordinate) eingezeichnet. Ihr

* Weitere Einzelheiten zur Frage des Widerstandes bei unseren Versuchen sollen in einer späteren Arbeit besprochen werden.

Halbwertpunkt liegt bei $3,8^\circ\text{K}$. Wir haben uns überzeugt, daß die Form dieser Übergangskurve nicht mehr von dem verwendeten Meß-

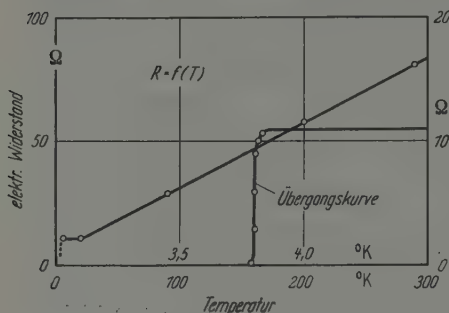


Fig. 3. Widerstandsverhalten einer Zinnschicht. Kondensationstemperatur 283°K

strom (0,1 mA) abhängt. Ihre Breite beträgt etwa $0,02^\circ\text{K}$ und ist Inhomogenitäten innerhalb der Probe zuzuschreiben.

In Fig. 4 sind für diese Schicht die stromerzwungenen Übergangskurven für fünf verschiedene, konstant gehaltene Temperaturen des Heliumbades wiedergegeben, wobei der Strom i über der Spannung U am Supraleiter aufgetragen ist.

Steigert man die Potentiometerspannung U_0 (Schaltbild der Fig. 4), so tritt erst nach Erreichen einer kritischen Belastungsstromstärke Spannung am Supraleiter auf. Die Schicht tritt in den Zwischenzustand ein. Bei weiterer Steigerung von U_0 nimmt auch die Spannung an der Probe und damit ihr Widerstand zu. Dabei kann jeder beliebige Widerstandswert $0 \leq R \leq R_n$ stabil erhalten werden. Entscheidend ist aber, daß beim Durchlaufen des Zwischenzustandes die Stromstärke i abnimmt. Schließlich wird die durch den Nullpunkt weisende Gerade des Restwiderstandes $R_n = 11 \Omega$ erreicht. Diese Strom-Spannungscharakteristiken können in beiden Richtungen reversibel durchlaufen werden.

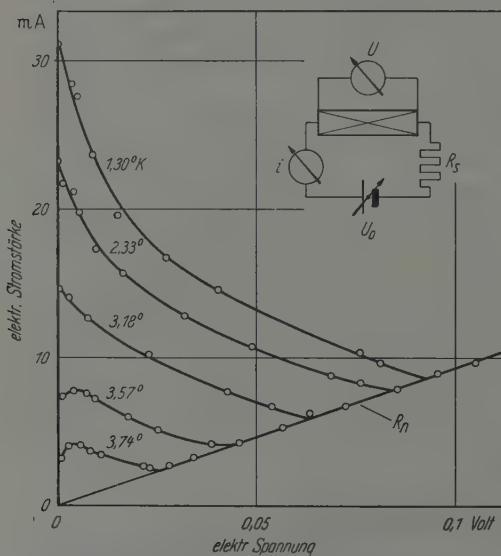


Fig. 4. Stromerzwungene Übergänge bei verschiedenen Temperaturen des Heliumbades. Gleiche Schicht wie in Fig. 3

Im Supraleiter auftaucht, über der Temperatur aufgetragen. Der Verlauf entspricht nicht dem parabolischen Gesetz $i_c = i_0(1 - (T/T_c)^2)$. Wir werden an Hand anderer Untersuchungen des Zwischenzustandes zeigen, daß die i_c -Werte bei tiefen Temperaturen wegen einer Wärmeentwicklung

in den Übergangswiderständen bei dieser Messung zu klein erhalten worden sind.

Die Ergebnisse für andere Zinnschichten sind grundsätzlich ähnlich. Aus einer großen Zahl von untersuchten Schichten soll in Fig. 6 als weiteres Beispiel das Verhalten einer Zinnschicht mit sehr viel höherem Restwiderstand ($R_n = 325 \Omega$) dargestellt werden. Die Temperatur der Quarzunterlage ist beim Aufdampfen dieser Schicht auf 90° K eingestellt worden. Bei dieser Temperatur entsteht das Metall mit einer sehr viel größeren Gitter-

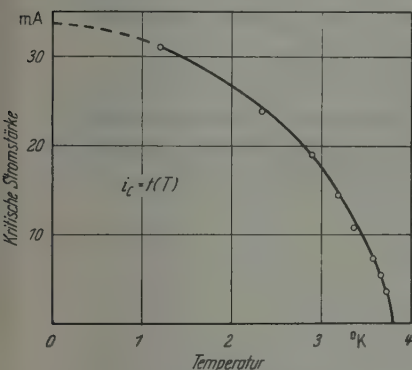


Fig. 5. Kritische Stromstärke beim ersten Auftreten von Normalleitung nach Fig. 4

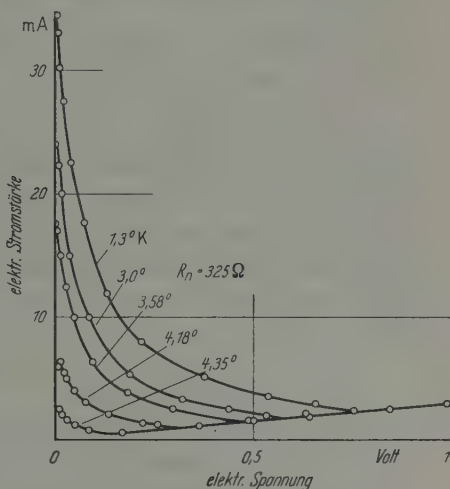


Fig. 6. Stromerzwungene Übergänge einer Schicht mit hohem Restwiderstand. Kondensations-temperatur 90° K ; $R_n = 325 \Omega$

unordnung, die den hohen Restwiderstand bei weiterem Abkühlen unmittelbar nach der Herstellung bedingt. Die kritischen Ströme haben etwa die gleiche Größe wie bei der Schicht in Fig. 4. Der erste Abfall der Kurven $i = f(U)$ im Anfangsstadium des Zwischenzustandes ist jedoch wesentlich steiler als im Beispiel der Fig. 4. Auch hier läßt sich jeder Zwischenzustand stabil einstellen.

§ 5. Diskussion der Versuchsergebnisse

a) *Berechnung der Strom-Spannungskurven.* Für die Berechnung der Strom-Spannungskurven ist eine spezielle Kenntnis über den Aufbau des hier vorliegenden Zwischenzustandes nicht erforderlich. Die Tatsache, daß Widerstand auftritt, beweist das Vorhandensein von hintereinander geschalteten normal- und supraleitenden Bereichen. Außerdem wollen wir annehmen, daß die kritische Belastungsstromstärke in unseren Schichten, deren Dicke (etwa $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$) vergleichbar mit der Eindringtiefe ist, im ganzen Bereich des Zwischenzustandes $0 < R < R_n$ einen konstanten, nur von der Temperatur abhängigen Wert

hat. Diese Annahme liegt nahe, da bei der geringen Dicke unserer Schichten die Stromdichte j_c über den Querschnitt q nur noch wenig variiert. Die Belastungsstromstärke i_c ist dann praktisch $j_c \cdot q$ und da j_c nur von der Temperatur abhängt, wird auch i_c im wesentlichen nur eine Temperaturfunktion sein. Für i_c nehmen wir das parabolische Gesetz* an:

$$i_c = i_0 (1 - (T/T_c)^2), \quad (1)$$

i_0 = kritische Stromstärke bei $T = 0^\circ \text{ K}$,

T_c = Übergangstemperatur ohne Strombelastung.

Mit diesen Annahmen gelingt es nun, den allgemeinen Verlauf der beobachteten Charakteristiken auch zu berechnen.

Dazu muß berücksichtigt werden, daß die in den normalleitenden Bereichen entwickelte Joulesche Wärme zu einer Temperaturerhöhung der Probe führt. Für die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Heliumbad ist der Wärmewiderstand zwischen beiden maßgebend. Es gilt:

$$U \cdot i = \frac{T - T_{\text{He}}}{W}, \quad (2)$$

T ist die Temperatur der Zinnschicht,

T_{He} ist die Temperatur des Heliumbades,

i und U sind Strom und Spannung an der Probe,

W ist der Wärmewiderstand.

Die Temperaturerhöhung bewirkt ein Absinken des kritischen Belastungsstromes nach Gl. (1). Dabei ist noch angenommen, daß die Stromheizung zu einer homogenen Erwärmung der Zinnschicht führt. Wir werden später zeigen, daß auch diese Annahme gerechtfertigt ist, da der Hauptwärmewiderstand im Übergang von der Quarzplatte zur Kupferunterlage liegt. Die Quarzplatte sorgt dann mit ihrer guten Wärmeleitung für die homogene Verteilung der entwickelten Wärme auf die gesamte Schicht. Wir schreiben (1) in der Form:

$$T = T_c \cdot \sqrt{1 - i_c/i_0} \quad (1a)$$

und substituieren in (2)

$$U \cdot i = \frac{1}{W} \cdot (T_c \cdot \sqrt{1 - i_c/i_0} - T_{\text{He}}).$$

* Wie schon erwähnt, rühren die beobachteten Abweichungen von diesem Gesetz (Fig. 5) von einer zusätzlichen Wärmeentwicklung in den Übergangswiderständen her. Mit wachsendem i_c nimmt diese Heizung quadratisch zu und bewirkt die kleinere kritische Stromstärke.

Daraus erhält man durch einfache Umformung:

$$\frac{W \cdot i_0}{T_c} \cdot U = \frac{\sqrt{1 - i_c^2 i_0} - T_{He}/T_c}{i_c/i_0}.$$

Wir führen noch die folgenden reduzierten Größen des Supraleiters ein:

Reduzierte kritische Stromstärke $I = i_c/i_0$,

reduzierte Spannung $V = \frac{W \cdot i_0}{T_c} \cdot U$,

reduzierte Ausgangstemperatur $\alpha = T_{He}/T_c$

reduzierter Normalwiderstand $\mathcal{R}_n = V/I = \frac{W \cdot i_0^2}{T_c} \cdot R_n$.

Damit erhalten wir:

$$V = \frac{\sqrt{1 - I^2} - \alpha}{I}. \quad (3)$$

Die Fig. 7 zeigt diese Funktion für einige Werte von α dargestellt. Außerdem ist eine willkürliche Widerstandsgerade \mathcal{R}_n eingezeichnet. Da

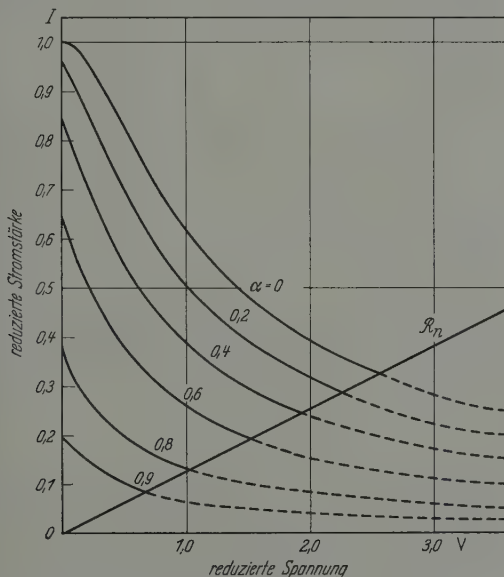


Fig. 7. Berechnete Strom-Spannungs-Charakteristiken für den stromerzwungenen Übergang.

$$I = \frac{i_c}{i_0}; \quad V = \frac{W \cdot i_0}{T_c} \cdot U; \quad \alpha = \frac{T_{He}}{T_c}; \quad \mathcal{R}_n = \frac{W \cdot i_0^2}{T_c} \cdot R_n.$$

(Die Gerade des reduzierten Restwiderstandes \mathcal{R}_n entspricht etwa den Verhältnissen, wie sie für die Kennlinien der Fig. 4 vorliegen.)

unsere Ableitung der Funktion $i(U)$ nur für den Zwischenzustand gilt, enden die Kurven alle in der Geraden \mathcal{R}_n . Der allgemeine Verlauf dieser berechneten Kurven stimmt sehr gut mit der gemessenen überein. Mehr

als eine solche qualitative Übereinstimmung ist bei den vereinfachenden Annahmen zur Berechnung nicht zu erwarten. Wir sehen daraus, daß unsere Kennlinien unter Berücksichtigung einer Temperaturerhöhung befriedigend erklärt werden können. Hier liegt ein Musterbeispiel für die Auswirkung der Jouleschen Wärme bei stromerzwungenen Übergängen vor. In mehr oder weniger ausgeprägtem Maße werden diese Verhältnisse bei allen derartigen Versuchen auftreten. Sie sind deshalb

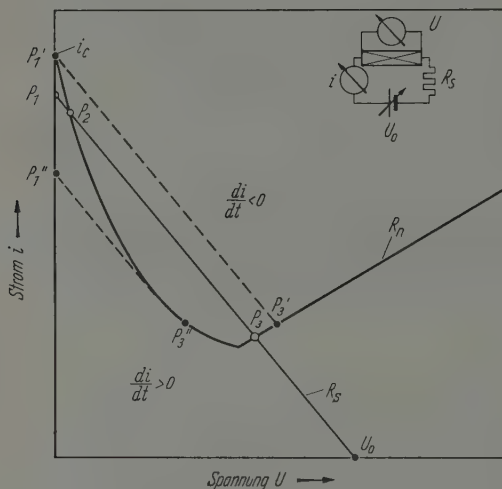


Fig. 8. Schematische Darstellung der Stabilitätsverhältnisse im Zwischenzustand

so wichtig, weil „fallende Kennlinien“ bei bestimmten Bedingungen im Außenkreis bereichsweise instabil werden können. Die Frage der Stabilität soll im nächsten Abschnitt diskutiert werden.

b) *Stabilität der kritischen Ströme im Zwischenzustand.* Die Stabilitätsverhältnisse sollen an Hand der schematischen Fig. 8 erläutert werden. Hier ist neben der Kennlinie des Supraleiters $i(U)$ noch eine Gerade R_s eingezeichnet, die dem Serienwiderstand R_s im Schaltbild entspricht.

In diesem Serienwiderstand sollen alle Widerstände des Meßkreises mit Ausnahme der Probe selbst zusammengefaßt werden. Dann gilt für diese Gerade im $U-i$ -Diagramm der Fig. 8:

$$i = \frac{U_0 - U}{R_s}.$$

Nur die Schnittpunkte dieser Geraden mit der Kennlinie des Supraleiters $i(U)$ liefern mögliche Zustände des Stromkreises mit der Spannung U an der Schicht und $U_0 - U$ am Serienwiderstand R_s , wenn U_0 vorgegeben ist. P_1 bedeutet in dem gewählten Beispiel vollständige Supraleitung, P_2 Zwischenzustand und P_3 vollständige Normalleitung. Durch eine Veränderung von U_0 kann die Gerade R_s parallel verschoben und damit die gesamte Kennlinie von R_s überstrichen werden. Im Bereich zwischen den gestrichelten Linien sind drei Schnittpunkte vorhanden, außerhalb nur einer.

Von den drei möglichen Zuständen P_1 , P_2 und P_3 sind aber nur P_1 und P_3 stabil. P_2 dagegen ist ein labiler Zustand, der bei kleinsten

Schwankungen in die stabilen Zustände P_1 oder P_3 übergeht. Diese Instabilität erklärt sich wie bei allen derartigen Kennlinien aus dem Erzeugungsmechanismus der Kennlinie. Mit wachsender Energieaufnahme wird der Widerstand des Supraleiters im Zwischenzustand größer. Hierin entspricht das Verhalten des Supraleiters im Gegensatz zum Lichtbogen dem eines Dynatrons⁶. Eine kleine Schwankung um P_2 führt nun längs der Widerstandsgeraden weg von der Kennlinie, deren Einstellung eine gewisse thermische Trägheit besitzt. Nur wenn die nachfolgenden Veränderungen im Supraleiter zum Punkt P_2 zurückführen würden, hätten wir es mit einem stabilen Gleichgewichtspunkt zu tun. Im anderen Falle wird die Schwankung durch den Supraleiter vergrößert. Sie führt dann das System bis zum nächsten stabilen Punkt P_1 oder P_3 .

Nun unterscheiden sich die Gebiete oberhalb und unterhalb der Gleichgewichtskurve $i(U)$, in die uns die Schwankungen führen, in folgender Weise. Die vermehrte Energieaufnahme oberhalb von $i(U)$ bedingt durch die folgende Erwärmung eine Widerstandszunahme und damit eine Stromabnahme ($di/dt < 0$). Umgekehrt ist das Gebiet unterhalb von $i(U)$ durch $di/dt > 0$ gekennzeichnet. Die Schwankungen um P_2 führen demnach stets in ein Gebiet, in dem die Schwankung verstärkt wird. P_2 ist *instabil*. P_1 und P_3 dagegen sind stabile Punkte, da bei ihnen die Schwankungen durch die folgenden thermischen Veränderungen rückgängig gemacht werden.

Diese Instabilität hat nun zur Folge, daß die Kennlinie mit einem Serienwiderstand, wie er in Fig. 8 angenommen worden ist, nicht ausgemessen werden kann. Bei Erreichen von i_c „springt“ die Spannung in Fig. 8 sofort von P'_1 (längs der oberen gestrichelten Linie) nach P'_3 in den Bereich vollständiger Normalleitung. Beim Senken von U_0 würde nur das kleine Stück der Kennlinie bis P''_3 meßbar sein. Von P''_3 aus geht die Probe (längs der unteren gestrichelten Linie) nach P''_1 in die vollständige Supraleitung zurück. Um die gesamte Kennlinie stabil auszumessen, muß man dafür sorgen, daß nur ein Schnittpunkt der Widerstandsgeraden R_s mit der Kennlinie auftritt. Das heißt R_s muß so klein sein, daß die durch ihn bestimmte Gerade steiler ist als jedes Element der Kennlinie ($R_s < -dU/di$). Damit haben wir die zweite in § 2 erwähnte Bedingung für die stabile Einstellung beliebiger Zwischenzustände durch kritische Ströme gefunden. Im Gegensatz zum Lichtbogen, bei dem ein großer Vorschaltwiderstand Stabilität längs der Kennlinie bewirkt, müssen wir hier also möglichst kleine Serienwiderstände benutzen.

c) *Vergleich mit früheren Untersuchungen.* Mit den bisher gewonnenen Ergebnissen lassen sich einige Beobachtungen anderer Autoren zwanglos

6. ROTHE, H., u. W. KLEEN: Elektronenröhren als Schwingungserzeuger und Gleichrichter. Leipzig 1941.

erklären. So folgt z.B. die oft beobachtete Hystereseis bei den stromerzwungenen Übergängen aus dem instabilen Verhalten eines Supraleiters im Zwischenzustand. Dies soll noch einmal durch einen Versuch, dessen Ergebnis in Fig. 9 dargestellt ist, besonders eindringlich demonstriert werden. Die stark ausgezogene Kennlinie ist mit einem Serienwiderstand $R_s = 1 \Omega$ ermittelt worden. Wird dann der Übergang mit

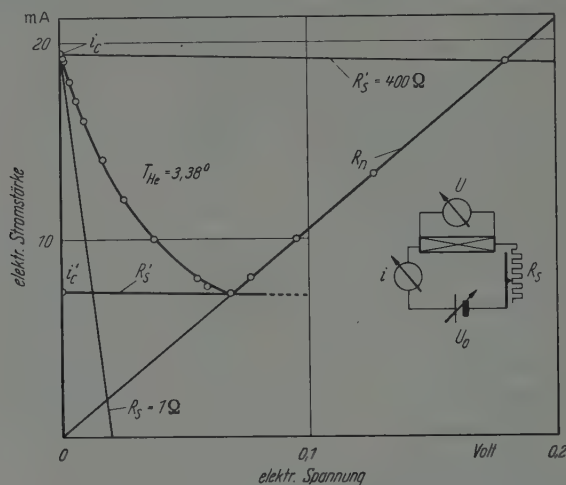


Fig. 9. Darstellung der Hystereseerscheinung für kritische Ströme bei großem Serienwiderstand R'_s . Die dick ausgezogene Kennlinie ist mit dem kleinen Serienwiderstand $R_s = 1 \Omega$ ausgemessen worden

einem $R'_s = 400 \Omega$ untersucht, so läßt sich an der gleichen Schicht nur vollständige Supraleitung oder vollständige Normalleitung beobachten. Man erhält dann auch zwei kritische Stromstärken mit den Werten $i_c = 19,4$ mA und $i'_c = 7,4$ mA, je nachdem ob die Umwandlung vom Supraleiter zum Normalleiter oder in umgekehrter Richtung durchlaufen wird. Diese ausgeprägte Hystereseis ist also in unserem Beispiel durch die Instabilität der Kennlinie bei zu hohem Serienwiderstand bedingt.

Wir glauben nach diesen Untersuchungen, daß alle bisher beobachteten Hystereseisefekte bei derartigen stromerzwungenen Umwandlungen ihre Ursache in solchen Instabilitäten der verwendeten Schaltanordnungen haben.

So hat z.B. R. B. SCOTT⁷ als Spannungsquelle eine Batterie von 60 V benutzt und die verwendeten Stromstärken von etwa 0,1 bis 2 Amp mit Widerständen eingestellt. Der Serienwiderstand R_s ist also z.B. für 0,3 Amp (i_c für In bei $3,360^\circ$ K) 180Ω . Wenn in den von SCOTT verwendeten Indiumdrähten nur eine Temperaturerhöhung von 10^{-4} Grad auftritt, die bei der vorhandenen Meßgenauigkeit nicht zu beobachten ist, so bedeutet das eine Abnahme des kritischen Stromes um etwa

⁷ SCOTT, B. RUSSEL: J. Res. Nat. Bur. Stand. **41**, 581 (1948).

$4 \cdot 10^{-4}$ Amp. Nach Eintritt der Normalleitung liegen an den verwendeten Drähten bei 0,3 Amp Strom etwa $2 \cdot 10^{-4}$ Volt. Die Kennlinie hat in diesem Fall mindestens eine Neigung, bei der auf eine Spannungszunahme um $2 \cdot 10^{-4}$ Volt eine Stromabnahme von $4 \cdot 10^{-4}$ Amp auftritt ($-dU/di=0,5$). Damit ist aber die im vorigen Abschnitt aufgestellte Stabilitätsbedingung verletzt. Die Kennlinie kann auch bei derart geringer Erwärmung mit dem großen Serienwiderstand nicht in ihrem ganzen Verlauf stabil ausgemessen werden. Aus den auftretenden Hysteresiserscheinungen (Fig. 3 der zitierten Arbeit) kann man abschätzen, daß die Erwärmung sogar etwa 10^{-2} Grad betragen haben könnte.

Sehr eingehende Untersuchungen dieser Art sind neuerdings von L. RINDERER⁸ an Zinndrähten durchgeführt worden. Besonders bemerkenswert ist hier, daß durch koaxiale Stromzuführungen und geeignete Spannungssonden die früher stets beobachteten Rundungen der Übergangskurven beim ersten Auftreten von Widerstand vermieden werden. Auch die unvermeidliche Erwärmung der Drähte im Zwischenzustand wird sorgfältig abgeschätzt. Für die Probe mit kleinstem Restwiderstand (also geringster Stromheizung) gibt L. RINDERER eine Temperaturerhöhung von etwa $3 \cdot 10^{-4}$ Grad K gegenüber der He-Badtemperatur an. Obwohl diese Temperaturerhöhung sehr gering erscheint, sind wir doch der Meinung, daß auch hier die beschriebenen Instabilitäten aufgetreten sind. Da die Restwiderstände der Drähte sehr klein sind, bedeuten schon wenige Ohm im Meßkreis einen unzulässig großen Serienwiderstand. Dann müssen sprunghafte Änderungen des Widerstandes und Hysteresiseffekte auftreten.

Eine genaue Analyse der gefundenen Übergangskurven insbesondere in Hinblick auf das unterschiedliche Verhalten von Proben mit stark verschiedenem Restwiderstand ist sehr schwierig. Die offenbar vorhandenen Inhomogenitäten, die bei den Übergangskurven in der Nähe von T_c hervortreten, spielen dabei sicher eine wichtige Rolle. In diesem Zusammenhang soll deshalb nur auf ein Ergebnis der Untersuchungen von RINDERER näher eingegangen werden. Die sprunghaften Veränderungen des Widerstandes und die Hysteresiseffekte treten bei Proben mit großen Restwiderstand schon bei wesentlich kleineren Stromstärken auf. Diese Beobachtung läßt sich nach unseren Ergebnissen sehr einfach erklären. Die Inhomogenitäten bedingen im ganzen Zwischenzustand eine mit fortschreitender Umwandlung $S \rightarrow N$ ständig anwachsende kritische Stromstärke. Solche ansteigenden Kennlinien im $U-i$ -Diagramm können auch mit beliebig großem Serienwiderstand ausgemessen werden. So treten in der Nähe der Übergangstemperatur, wo die Aufheizung der Proben wegen der kleinen kritischen Ströme bedeutungslos ist, keine sprunghaften Widerstandsänderungen auf. Die mit steigendem

⁸ RINDERER, L.: Siehe Fußnote 4 auf S. 2.

Strom größer werdende Erwärmung verursacht nun eine Abnahme des kritischen Stromes und wirkt so dem Einfluß der Inhomogenitäten entgegen. Bei Probe 7 der zitierten Arbeit ist deutlich dieses Steilerwerden der Übergangskurven mit wachsender Strombelastung zu beobachten. Erst wenn die Heizung gegen den Einfluß der Inhomogenitäten zu einer „fallenden Kennlinie“ führt, treten die Instabilitäten auf. Bei der Probe 5 mit dem 30mal größeren Restwiderstand ist dies wegen der größeren Wärmeentwicklung schon bei entsprechend kleineren Strömen der Fall. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß bei dieser Probe auch die Inhomogenitäten weit ausgeprägter sind. Mit den sprunghaften Widerstandsänderungen treten auch die Hysteresiseffekte auf.

Schließlich soll noch einmal auf einen sehr wichtigen Unterschied zwischen dem Verhalten von zylindrischen Drähten und unseren Aufdampfschichten bei den besprochenen Untersuchungen eingegangen werden. Bei den Schichten, deren Dicke vergleichbar mit der Eindringtiefe ist, sollte der kritische Belastungsstrom i_c abgesehen von einem Einfluß der Inhomogenitäten während einer isothermen Umwandlung $S \rightarrow N$ im ganzen Bereich $0 < R < R_n$ den gleichen Wert haben (§ 5 a). Bei den makroskopischen, zylindrischen Drähten dagegen ist in qualitativer Übereinstimmung mit dem Londonschen Modell zur völligen Zerstörung der Supraleitung eine wesentliche Steigerung des kritischen Stromes über den Silsbeeschen Einsatzwert hinaus erforderlich. Auf diese Weise bleiben die Kennlinien der Drähte auch bei relativ großer Aufheizung in einem Bereich etwa $0,8 R_n < R < R_n$ „ansteigend“ und können deshalb sogar mit sehr großem Serienwiderstand stabil ausgemessen werden. Die Höhe des sprunghaften Widerstandsanstieges* hängt jedoch vom Grad der Erwärmung ab und wird deshalb kaum eine Aussage für oder gegen irgendein Modell dieses Überganges liefern können.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß bei den hohen Restwiderständen unserer Schichten durch genügend kleine Serienwiderstände jeder Zwischenzustand $0 < R < R_n$ stabil erhalten werden kann. Wegen der unvermeidlichen Erwärmung durch die Stromheizung nimmt der kritische Strom im Zwischenzustand ab. Die kleinen Restwiderstände von Drahtproben dagegen ergeben auch schon bei sehr geringer Erwärmung Instabilitäten des Meßkreises, die ein sprunghaftes Auftauchen von Normalwiderstand zur Folge haben. Auf weitere Einzelheiten des hier vorliegenden Zwischenzustandes soll später eingegangen werden.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat diese Untersuchungen durch die Überlassung von Apparaten im Rahmen des Programms für Metallphysik wesentlich gefördert. Der Firma Knapsack-Griesheim AG. danken wir für die kostenlose Lieferung von flüssigem Sauerstoff.

* Im Londonschen Modell sollte $0,5 R_n$ sprunghaft auftauchen.

Aus dem III. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

Schallausbreitung in Gasen bei hohen Frequenzen und sehr niedrigen Drucken

Von

ERWIN MEYER und GERHARD SESSLER

Mit 19 Figuren im Text

(Eingegangen am 15. April 1957)

In den Gasen Argon, Luft und Wasserstoff wird bei hohen Frequenz/Druck (f/p)-Werten (10^7 bis 10^{11} Hz/Atm) die Schallabsorption und -dispersion berechnet und gemessen.

Bei den niedrigsten f/p -Werten (10^7 bis 10^8 Hz/Atm) ergeben die Messungen eine Bestätigung der klassischen Theorie.

Wird die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle größenordnungsmäßig gleich der Wellenlänge der Schallwelle ($f/p = 10^8$ bis $2 \cdot 10^9$ Hz/Atm), so muß die klassische Theorie durch eine verbesserte Theorie ersetzt werden, deren erste und zweite Näherung (Burnettsche und „super“-Burnettsche Theorie) bekannt sind. Die Meßergebnisse stimmen bei Argon und Luft besser mit der Burnettschen, bei Wasserstoff teils (Dispersionsmessungen) besser mit der Burnettschen, teils (Absorptionsmessungen) besser mit der „super“-Burnettschen Theorie überein.

Bei den höchsten f/p -Werten (10^{10} bis 10^{11} Hz/Atm), bei denen aus experimentellen Gründen der Schallweg kleiner als die mittlere freie Weglänge gewählt werden muß, gelten die Voraussetzungen der obengenannten Theorien nicht mehr. Die Absorption und Dispersion wird auf molekularkinetischer Grundlage berechnet und stimmt mit den Meßwerten gut überein.

I. Einleitung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der theoretischen und experimentellen Bestimmung der Schallabsorption und -dispersion in ein- und zweiatomigen Gasen bei hohen Frequenzen und sehr niedrigen Gasdrucken. Bekanntlich hängt die auf die Frequenz bezogene Schallausbreitungskonstante für ein bestimmtes Gas nur vom Verhältnis Frequenz f zu Gasdruck p ab. In kurzer Formulierung kann also als Ziel dieser Arbeit die Bestimmung der Schallausbreitungskonstanten in Gasen bei extrem hohen f/p -Werten bezeichnet werden.

Die Theorie der Schallausbreitung in Gasen wurde von STOKES [1] und KIRCHHOFF [2] unter Berücksichtigung von innerer Reibung und Wärmeleitung berechnet. Eine Verbesserung der klassischen Theorie wurde von WANG CHANG [3] und UHLENBECK (veröffentlicht in [8]) gegeben, der Einfluß von Relaxationserscheinungen auf die Schallausbreitung von KNESER [4], [5] u. a. berechnet.

Die umfangreichen experimentellen Ergebnisse stimmen, soweit es sich um neuere Messungen handelt, im allgemeinen mit der Theorie gut überein. Die meisten Messungen der Schallabsorption und -dispersion bei hohen f/p -Werten wurden mit Interferometeranordnungen unter Verwendung von Schwingkristallen als Sender und Empfänger durchgeführt. Die Frequenz lag dabei teilweise höher als 1 MHz, der Gasdruck bei minimal einem Torr. Die höchsten f/p -Werte wurden von GREENSPAN [6], [7], [8] in Edelgasen erreicht und liegen bei $4 \cdot 10^9$ Hz/Atm für die Absorptions- bzw. $8 \cdot 10^9$ Hz/Atm für die Dispersionsmessungen.

Für die Messungen der vorliegenden Arbeit wurden, erstmalig bei hohen f/p -Werten, Kondensatorwandler mit festem Dielektrikum, sog. Sellsche Wandler [9], [10] verwendet, deren Brauchbarkeit für Schallausbreitungsmessungen bei niedrigen f/p -Werten (Atmosphärendruck) in [11] gezeigt worden ist. Die Vorteile dieser Wandler sind vor allem die hohe Resonanzfrequenz, die Abnahme der mechanischen Eingangs-impedanz mit fallendem Gasdruck bei Frequenzen, die kleiner als die Resonanzfrequenz sind, das wegen der kleinen schwingenden Masse völlig fehlende „mechanische Übersprechen“ und das nur sehr geringe „elektrische Übersprechen“ vom Sender zum Empfänger. Dank dieser Eigenschaften war es möglich, Schallabsorption und -dispersion von 10^7 bis 10^{11} Hz/Atm zu bestimmen.

Bei den höchsten f/p -Werten muß, wegen der starken Absorption und dem kleinen Wellenwiderstand des Gases, der Schallweg kleiner als die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle gewählt werden. In diesem f/p -Bereich, in dem im „Nahbereich“ des Senders gemessen wird, sind die Voraussetzungen der klassischen Theorie, auch in ihrer verbesserten Form, nicht mehr erfüllt. Eine speziell für die Schallübertragung im Nahbereich gültige Theorie wird aufgestellt, welche die experimentellen Ergebnisse gut erklärt.

II. Theorie

1. Allgemeines

Die Theorie der Schallausbreitung bei extrem niedrigen r -Werten (im folgenden sei stets der Parameter $r = \frac{1}{2\pi\mu} \frac{p}{f}$, μ = dynamische Viskosität, verwendet, mit dem sich die Ausbreitungskonstante gasunabhängig darstellen läßt, siehe II, 2a) muß zwei Extremfälle berücksichtigen: Der Schallweg s ist wesentlich größer oder kleiner als die mittlere freie Weglänge λ der Gasmoleküle.

Im ersten Falle ($s \gg \lambda$) gilt, wenn λ wesentlich größer als die Wellenlänge ist (s., auch für das Folgende, Fig. 13 und Tabelle 2 in Abschnitt IV, 1) die klassische Theorie (s. II, 2a). Ist λ vergleichbar mit

der Wellenlänge, so muß die verbesserte klassische Theorie (Burnettsche Theorie, s. II. 2b) angewendet werden. Bei mehratomigen Gasen müssen Relaxationserscheinungen (s. II, 2c) berücksichtigt werden.

Im zweiten Falle ($s \ll 1$), in dem der Nahbereich des Senders untersucht wird, sind die Voraussetzungen dieser Theorien schon deswegen nicht erfüllt, weil die Definitionen von innerer Reibung und Wärmeleitung hier nicht mehr angewendet werden können. Die Schallausbreitung wird in diesem Falle durch eine die speziellen Gegebenheiten berücksichtigende Theorie berechnet (s. II, 3).

Jeder dieser beiden Fälle tritt, bei jeweils entsprechender Dimensionierung des Schallweges, selbstverständlich im ganzen r -Bereich auf. Daher existieren für jeden r -Wert zwei Extremwerte für die Schallausbreitungskonstante (k in II, 2a und $\bar{k}(s)$ in II, 3). Es ist nun experimentell in beiden Fällen nur in einem begrenzten r -Bereich möglich, die entsprechende Konstante zu bestimmen. Diese beiden r -Bereiche sind durch einen Übergangsbereich getrennt, in dem, wegen der unzureichenden experimentellen Möglichkeiten, nur bei $s \approx 1$ gemessen werden kann (s. Fig. 13 und Tabelle 2). Eine theoretische Behandlung dieses Übergangsbereichs erfordert erheblichen mathematischen Aufwand, erweist sich aber deshalb als nicht unbedingt notwendig, weil die Theorien der beiden Extremfälle im Übergangsbereich ungefähr dieselben Werte für die Ausbreitungskonstante liefern.

2. Schallweg wesentlich größer als mittlere freie Weglänge

a) *Klassische Theorie.* Die Schallausbreitung in kompressiblen Medien wurde erstmalig von STOKES [1] unter Berücksichtigung der inneren Reibung und von KIRCHHOFF [2] unter Berücksichtigung der inneren Reibung und Wärmeleitung berechnet. KIRCHHOFF erhielt für die Ausbreitungskonstante $K = \alpha_1 + j\beta_1$ einer ebenen Welle:

$$K^4 \frac{v}{\varrho c_v \omega^3} \left[j v_{is}^2 - \frac{\omega}{\varrho} (2\mu + \bar{\lambda}) \right] + K^2 \frac{1}{\omega^2} \left[j \frac{\omega}{\varrho} \left(\frac{v}{c_v} + 2\mu + \bar{\lambda} \right) + v_{is}^2 \kappa \right] + 1 = 0 \quad (1)$$

α_1 = Absorptionskonstante,

β_1 = Phasenkonstante,

ω = Kreisfrequenz,

v = Schallgeschwindigkeit,

β_0, v_0 = Normalwerte (bei niedrigen Frequenzen),

μ = dynamische Schubviskosität,

$\bar{\lambda}$ = Volumenviskosität,

ν = Wärmeleitfähigkeit,

c_v = spezifische Wärme bei konstantem Volumen,

v_{is} = isotherme Schallgeschwindigkeit,

ϱ = Dichte,

κ = c_p/c_v .

1'

Bei der Herleitung wird die Normalkomponente des Drucktensors in der Ausbreitungsrichtung (x -Richtung)

$$p_{xx} = p - (2\mu + \bar{\lambda}) \frac{\partial u}{\partial x} \quad u = \text{Strömungsgeschwindigkeit} \quad (2)$$

und die x -Komponente des Wärmeleitungsvektors

$$q_x = -\nu \frac{\partial T}{\partial x} \quad T = \text{absolute Temperatur} \quad (3)$$

gesetzt. (2) und (3) werden in der Burnettischen Theorie (s. II, 2b) abgeändert.

Im folgenden ist eine Spezialisierung auf Gase vorgenommen.

Zur Elimination von $\bar{\lambda}$ und ν aus (1) dienen die folgenden Gleichungen: Nach STOKES besteht eine Beziehung zwischen Volumen- und Schubviskosität:

$$\bar{\lambda} = -\frac{2}{3}\mu, \quad (4)$$

die jedoch, auch für ideale Gase, nicht unangefochten ist [12]. Ihre Anwendung wird durch die experimentellen Ergebnisse von GREENSPAN [8] und die Ergebnisse vorliegender Arbeit nahegelegt. Für die Schubviskosität und die Wärmeleitfähigkeit der Gase gilt nach EUCKEN [13], [15] die experimentell gut bestätigte Gleichung

$$\frac{\nu}{c_v \mu} = \frac{9\kappa - 5}{4}. \quad (5a)$$

BECKER [14] gibt die einfachere Beziehung

$$\frac{\nu}{c_v \mu} = \frac{4\kappa}{3}. \quad (5b)$$

Eine Gegenüberstellung der $\frac{\nu}{c_v \mu}$ -Werte aus (5a) und (5b) bringt Tabelle 1. Danach kann (5b) für Gase mit 5 und mehr Freiheitsgraden mit guter Näherung verwendet werden.

Eliminiert man nun $\bar{\lambda}$ und ν mittels (4) und (5b) aus (1) und führt nach GREENSPAN den mit der Gaskonstante zusammenhängenden Parameter

$$r = \frac{v_{is}^2 Q}{\omega \mu} = \frac{p}{\omega \mu} \quad (6)$$

ein, so erhält man für $k^2 = K^2/\beta_0^2$ die quadratische Gleichung

$$k^4 \frac{4}{3r\kappa} \left(j - \frac{4}{3r} \right) + k^2 \left[1 + \frac{4j}{3r} \left(1 + \frac{1}{\kappa} \right) \right] + 1 = 0, \quad (7)$$

die die Lösungen

$$k_1^2 = - \left(1 + \frac{4j}{3r} \right)^{-1} \quad (8a)$$

$$k_2^2 = \frac{3}{4} j \kappa r \quad (8b)$$

hat. k_1 ist die Ausbreitungskonstante für eine Schallwelle, k_2 für eine Wärmewelle. Nach (8a) ist die Schallausbreitung in einem Gas nur von der Konstanten r abhängig.

Anstatt (5b) kann man zur Elimination von r auch (5a) verwenden. Die Lösungen für k^2 hängen dann in stärkerem Maße von κ ab und sind wesentlich komplizierter als (8a) und (8b).

Nach Tabelle 1 ist im Falle einatomiger Gase (5a) nur schlecht durch (5b) ersetzbar, (8a) also keine gute Näherung. Eine bessere Näherung ist nach [7]

$$k_1^2 = - \left(1 + \frac{7j}{5r} \right)^{-1}. \quad (9)$$

Aus (8a) folgt für mehratomige Gase

$$\frac{\alpha_1}{\beta_0} = \frac{\sqrt{-1 + \sqrt{1 + \frac{16}{9r^2}}}}{2 \left(1 + \frac{16}{9r^2} \right)} \quad (10)$$

$$\frac{\beta_1}{\beta_0} = \frac{2\sqrt{2}}{3r \sqrt{\left(1 + \frac{16}{9r^2} \right) \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{16}{9r^2}} \right)}}. \quad (11)$$

Entsprechend erhält man aus (9) für einatomige Gase

$$\frac{\alpha_1}{\beta_0} = \frac{\sqrt{-1 + \sqrt{1 + \frac{49}{25r^2}}}}{2 \left(1 + \frac{49}{25r^2} \right)} \quad (10a)$$

$$\frac{\beta_1}{\beta_0} = \frac{7\sqrt{2}}{10r \sqrt{\left(1 + \frac{49}{25r^2} \right) \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{49}{25r^2}} \right)}}. \quad (11a)$$

Fig. 1 zeigt den Verlauf von $\frac{\alpha_1}{\beta_0}$ und Fig. 2 von $\frac{\beta_1}{\beta_0}$ für ein- und mehratomige Gase.

b) *Burnettsche Theorie.* Verwendet man an Stelle von (2) und (3) die dynamischen Werte für den Drucktensor und den Wärmeleitungsvektor

$$p_{xx} = p - \frac{4}{3} \mu \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{2}{3} \epsilon_3 \frac{\mu^2}{p \varrho} \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \frac{5}{3} \frac{\mu \nu}{\varrho^2 T c_v} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

$$q_x = -\nu \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{25}{6} \epsilon_1 \frac{\nu^2}{\varrho^3 c_v^2} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{5}{3} \epsilon_2 \frac{\mu \nu}{\varrho^2 c_v} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2},$$

worin ε_1 , ε_2 und ε_3 vom Molekülmodell abhängen, so erhält man die Burnettsche Schallausbreitungsgleichung. Sie wurde von WANG CHANG [3], s. auch [6] und in verbesserter Form von UHLENBECK (veröffentlicht in [8]) für Maxwell-Moleküle ohne innere Freiheitsgrade

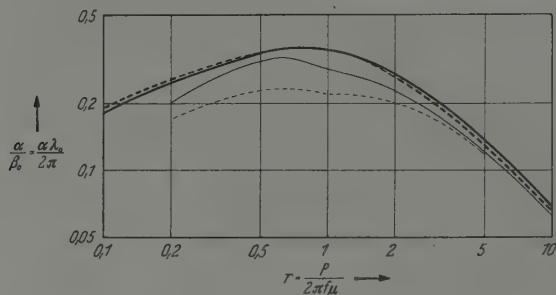


Fig. 1. Absorption in Gasen. ——— Klassisch, einatomiges Gas, ---- klassisch, mehratomiges Gas (ohne Relaxationserscheinung), ——— Burnett-Theorie, - - - - super-Burnett-Theorie

ausgewertet. Es ergibt sich, entsprechend der Gl. (7), eine Gleichung dritter bzw., bei Verwendung der nächsthöheren Näherung, eine Gleichung vierter Ordnung in k^2 (Burnettsche bzw. super-Burnettsche Theorie*). Die Ergebnisse von UHLENBECK sind in den Fig. 1 und 2 mit den Ergebnissen der klassischen Theorie verglichen. Für große

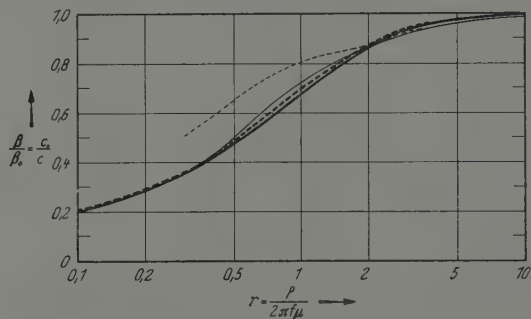


Fig. 2. Dispersion in Gasen (Zeichenerklärung s. Fig. 1)

r -Werte sind alle drei Theorien praktisch gleichwertig. Für kleine r -Werte, bei denen die mittlere freie Weglänge der Moleküle mit der Wellenlänge vergleichbar wird, ergeben die Theorien wesentlich verschiedene Ergebnisse.

c) *Molekulare Schallabsorption und -dispersion.* Die molekulare Schallabsorption und -dispersion, die vor allem von KNESER [4] ausführlich behandelt wurde, macht sich besonders bei hohen r -Werten

* Die Bezeichnung „super-Burnettsche Theorie“ ist aus [8] übernommen.

bemerkbar. Auch bei niedrigen ν -Werten ist ein geringer Einfluß auf die Schallausbreitung vorhanden. Im folgenden seien nur die Ergebnisse der Theorie angeführt. In der Darstellung von GREENSPAN [7] ist die molekulare Absorption α_2 und die molekulare Dispersion β_2 gegeben durch

$$\alpha_2 = \beta_2 \frac{\sigma - \frac{1}{\sigma}}{2} \cdot \frac{1}{\frac{n}{\nu} + \frac{\nu}{n}} \quad (12)$$

$$\beta_2^2 = \beta_0^2 \cdot \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{\frac{n}{\nu} + \frac{\nu}{n}}{\frac{\sigma n}{\nu} + \frac{\nu}{\sigma n}} \quad (13)$$

mit

$$\sigma = v_\infty/v_0$$

$$n = \frac{4}{5} n_1 \sqrt{\frac{c_{p,\infty} c_{v,\infty}}{c_{p,0} c_{v,0}}}.$$

Dabei ist n_1 die Zahl der Stöße innerhalb der Relaxationszeit, v_0 und v_∞ die Schallgeschwindigkeit bei der Frequenz 0 bzw. ∞ und c die spezifische Wärme bei konstantem Druck oder Volumen (Indices p bzw. v) und bei der Frequenz 0 oder ∞ (Indices 0 bzw. ∞).

Die gesamte Absorption α und Dispersion β ist nach [7] bestimmt durch

$$\frac{\alpha}{\beta_0} = \frac{\alpha_1 \beta_2}{\beta_0^2} + \frac{\alpha_2 \beta_1}{\beta_0^2}, \quad (14)$$

$$\frac{\beta}{\beta_0} = \frac{\beta_1 \beta_2}{\beta_0^2} - \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\beta_0^2}, \quad (15)$$

wobei α_1, β_1 die Werte der klassischen bzw. Burnettschen (super-Burnettschen) Theorie sind. Ist $\beta_1 \approx \beta_0$, $\beta_2 \approx \beta_0$ und $\alpha_1 \alpha_2 \ll \beta_1 \beta_2$ (bei hohen ν -Werten sind diese Bedingungen gut erfüllt), so wird $\alpha \approx \alpha_1 + \alpha_2$ und $d\beta \approx d\beta_1 + d\beta_2$, d.h. die Gesamtabsorption und die gesamte Dispersionsänderung setzen sich additiv aus dem klassischen und dem Relaxationsanteil zusammen.

Beispiele für (14) und (15) sind in den Fig. 16 und 17 dargestellt.

3. Schallweg kleiner als mittlere freie Weglänge (Nahbereich)

Die Schallausbreitung soll jetzt unter der Voraussetzung berechnet werden, daß die Zahl der Zusammenstöße der Gasmoleküle untereinander vernachlässigt werden kann im Vergleich zur Zahl der Zusammenstöße mit der Sender- oder Empfängerfläche. Das bedingt, daß die mittlere freie Weglänge λ der Moleküle größer als der Abstand s

von Sender und Empfänger ist. Als Beispiel sei angeführt, daß für $\lambda = 4s$ nur noch $1/4$ der Moleküle auf ihrem Weg zwischen Sender und Empfänger mit einem Molekül zusammenstoßen. Für $\lambda = 4s$ ist also obige Voraussetzung schon gut erfüllt.

Eine auf dieser Voraussetzung beruhende Theorie von COOK, GREENSPAN und THOMPSON [16] führt zu einer Formel, die asymptotisch für große s -Werte die Ausbreitungskonstante darstellt. Im folgenden wird die für alle s -Werte mit $s \ll \lambda$ exakt gültige Ausbreitungskonstante hergeleitet.

Es werde die Annahme gemacht, daß sich zwei starre, unendlich ausgedehnte, parallele Ebenen im Abstand s gegenüberstehen. Die Schallübertragung* zwischen diesen Ebenen ist ein Transportphänomen. Die transportierte Größe ist der zusätzliche, d.h. der über den thermischen Impuls hinausgehende Impuls der Gasmoleküle. Dieser wird durch eine parallel zur Ebenennormale (x -Richtung) erfolgende Schwingung der einen Ebene (Sender) mit der Schnelle $u = u_0 e^{i\omega t}$ erzeugt. Die Moleküle haben auf Grund ihrer thermischen Bewegung eine Geschwindigkeitskomponente v ($v \gg u_0$)** in x -Richtung, deren statistische Verteilung durch die Funktion

$$F(v) dv = A e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv \quad (16)$$

A = Konstante

m = Molekülmasse

k_B = Boltzmann-Konstante

bestimmt ist. Wegen der nach (16) uneinheitlichen Molekülgeschwindigkeiten vermischen sich in Abhängigkeit von x die hinsichtlich der Phase ihrer zusätzlichen Impulse zunächst (am Sender) noch geordneten Moleküle. An der zweiten Ebene (Empfänger) befinden sich deshalb zu einem bestimmten Zeitpunkt nicht Moleküle einheitlicher Phase des zusätzlichen Impulses, sondern Moleküle mit voneinander abweichender Phase. Die über alle Moleküle erstreckte Summe der Werte des zusätzlichen Impulses ist daher in Betrag und Phase ortsabhängig. Die sich daraus ergebende Absorption und Dispersion ist im folgenden berechnet.

Im Zeitpunkt t treffen diejenigen Moleküle am Empfänger ($x = s$) ein, welche den Sender zur Zeit $t - \frac{s}{v}$ verlassen und dort den zusätzlichen

* In diesem Zusammenhang erscheint die Bezeichnung „Übertragung“ besser als die Bezeichnung „Ausbreitung“.

** Für Luftmoleküle ist bei Zimmertemperatur $\bar{v} \approx 150$ m/sec. Die mit Sell-Strahlern erreichte Schnelleamplitude u_0 ist etwa 0,2 m/sec. Der interessante Fall $u_0 \approx \bar{v}$ ist also experimentell nicht realisierbar (\bar{v} = Mittelwert von v).

Impuls $p(s, v, t)$ erhalten. Es ist

$$p(s, v, t) = \alpha_s \cdot m u_0 \cdot e^{j\omega\left(t - \frac{s}{v}\right)}, \quad (17)$$

wobei α_s vom Akkomodationskoeffizienten des Gases an der Senderoberfläche abhängt, hier jedoch nicht interessiert. Der ortsabhängige Teil $p_s(s, v)$ von $p(s, t, v)$ ist

$$p_s(s, v) = \frac{p(s, v, t)}{e^{j\omega t}} = \alpha_s \cdot m u_0 \cdot e^{-j\omega \frac{s}{v}}. \quad (18)$$

Integriert man die im Zeitpunkt t dem Empfänger zugeführten zusätzlichen Impulse über v , so erhält man aus (16) und (18) den Gesamtimpuls $P(s)$

$$\begin{aligned} P(s) &= \alpha_E \int_0^{+\infty} p_s(s, v) \cdot F(v) dv, \\ P(s) &= B \int_0^{+\infty} e^{-j\omega \frac{s}{v}} \cdot e^{-bv^2} dv \end{aligned} \quad (19)$$

mit

$$\begin{aligned} B &= \alpha_s \alpha_E \cdot m u_0 \cdot A \\ b &= \frac{m}{2k_B T}. \end{aligned}$$

α_E ist eine vom Akkomodationskoeffizienten des Gases an der Empfängeroberfläche abhängige Konstante.

Man führt jetzt eine ortsabhängige Übertragungskonstante

$$\bar{k}(s) = \bar{\alpha}(s) + j\bar{\beta}(s) \quad (20)$$

ein. Da die Schallübertragung als Impulsübertragung anzusehen ist, gilt allgemein

$$P(s) = P(0) e^{-\int_0^s \bar{k}(x) dx}, \quad (21)$$

Daraus folgt

$$-\bar{k}(s) = \frac{\partial}{\partial s} \ln \frac{P(s)}{P(0)} = \frac{\partial}{\partial s} \ln P(s) = \frac{\frac{\partial P(s)}{\partial s}}{P(s)}. \quad (22)$$

Setzt man (19) in (22) ein, so erhält man die gesuchte Übertragungskonstante

$$\bar{k}(s) = \frac{-\int_0^{+\infty} \frac{\partial}{\partial s} e^{-j\omega \frac{s}{v}} e^{-bv^2} dv}{\int_0^{+\infty} e^{-j\omega \frac{s}{v}} e^{-bv^2} dv}. \quad (23)$$

Die Integrale in (23) können nicht geschlossen dargestellt werden. Für die numerische Auswertung von (23) ist es zweckmäßig, die beiden reellen Funktionen

$$I_1 = \int_0^{+\infty} \cos \frac{\omega s}{v} e^{-bv^2} dv, \quad (24)$$

$$I_2 = \int_0^{+\infty} \sin \frac{\omega s}{v} e^{-bv^2} dv \quad (25)$$

einzuführen. Wegen $\frac{\partial}{\partial(\omega s)} I_\nu = \frac{1}{\omega} \frac{\partial}{\partial s} I_\nu$ ist dann

$$\bar{k}(s) = -\omega \frac{I_1 I_1' + I_2 I_2' + j(I_1' I_2 - I_1 I_2')}{I_1^2 + I_2^2}, \quad (26)$$

$$\bar{\alpha}(s) = -\omega \frac{I_1 I_1' + I_2 I_2'}{I_1^2 + I_2^2}, \quad (27)$$

$$\bar{\beta}(s) = -\omega \frac{I_1' I_2 - I_1 I_2'}{I_1^2 I_2^2} \quad (28)$$

mit

$$I_\nu' = \frac{\partial}{\partial(\omega s)} I_\nu.$$

I_1, I_2, I_1' und I_2' sind ebenfalls nicht geschlossen darstellbar. Die für alle Werte der Parameter ωs und b gültigen Reihendarstellungen von I_1 und I_2 sind

$$I_1 = \frac{\pi}{2} \sum_{n=0}^{+\infty} (\omega s)^{2n} b^{n-\frac{1}{2}} \left(\frac{n! 2^{2n}}{(2n!)^2 \sqrt{\pi}} - \omega s \cdot b^{\frac{1}{2}} \frac{1}{(2n+1)! n!} \right) \quad (29)$$

$$I_2 = \sum_{n=0}^{+\infty} (\omega s)^{2n+1} b^n \frac{1}{(2n+1)! n!} \times \left. \begin{aligned} &\times \left(-\ln \gamma \omega s \sqrt{\gamma b} + \sum_{m_1=1}^{2n+1} \frac{1}{m_1} + \sum_{m_2=1}^n \frac{1}{2m_2} \right), \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

worin $\ln \gamma = 0,577215665$ die aus der Theorie des Integralcosinus bekannte Konstante ist. Aus (29) und (30) folgen die Reihen für I_1' und I_2' .

Die Gln. (24) bis (26) zeigen, daß $\bar{k}(s)$ unabhängig vom Druck ist (solange $\lambda \gg s$ ist). Dies war wegen der Druckunabhängigkeit der Geschwindigkeitsverteilung (16) zu erwarten. $\bar{k}(s)/\omega$ hängt nur vom Produkt ωs und von $b = \frac{m}{2\bar{k}_B T}$ ab.

Fig. 3 zeigt den aus (27) bis (30) berechneten Verlauf von $\bar{\alpha}/\omega$ und $\bar{\beta}/\omega$ als Funktion von ωs für konstantes b (Luft bei 20° C). Aus der

Figur ersieht man, daß im Nahbereich Real- und Imaginarteil von $\bar{k}(s)$ (im Gegensatz zum Anwendungsbereich der klassischen Theorie, s. (8a) und (9)) als Funktion vom Senderabstand s (bei konstanter Frequenz ω) nicht konstant sind. Im Nahbereich wird dementsprechend die — zunächst naheliegende — Bezeichnung Übertragungs„konstante“ für $\bar{k}(s)$ besser durch die Bezeichnung Übertragungs„funktion“ ersetzt. — Weiter zeigt Fig. 3, daß die Abhängigkeit der Größen $\bar{\alpha}/\omega$ und $\bar{\beta}/\omega$ von ωs bei großem s schwächer als bei kleinem s ist. Dies bedeutet jedoch nicht eine Annäherung an die Verhältnisse des klassischen

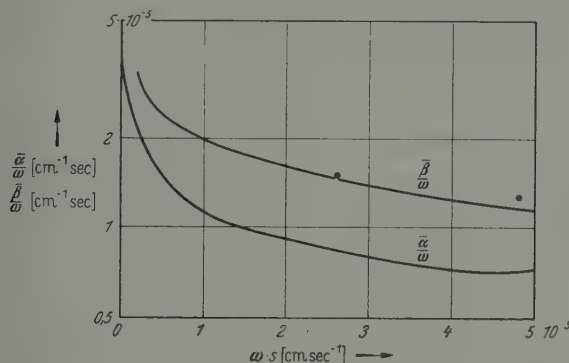


Fig. 3. Absorption und Dispersion im Nahbereich für $b = 5,92 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ sec}^2$ (Luft bei 20° C). Bezüglich der beiden Meßpunkte s. IV, 2b

Bereichs ($s \gg \Lambda$), da auch für die großen ωs -Werte in Fig. 3 die Voraussetzung $s \ll \Lambda$ gilt.

Aus Fig. 3 kann auch für Gase mit anderem b als dem der Berechnung der Figur zugrunde gelegten b -Wert die Größe $\bar{k}(s)$ entnommen werden. Aus (26) bis (30) folgt, daß für zwei Gase (Indices 1 und 2) mit verschiedenem b (entweder ein und dasselbe Gas bei verschiedener Temperatur oder zwei verschiedene Gase) unter der die Allgemeinheit nicht einschränkenden Voraussetzung

$$\omega_2 s_2 = \omega_1 s_1 \sqrt{\frac{b_1}{b_2}} \quad (31)$$

für die Schallübertragungsfunktionen die Gleichung

$$\frac{\bar{k}_2(\omega_2, s_2, b_2)}{\omega_2} = \frac{\bar{k}_1(\omega_1, s_1, b_1)}{\omega_1} \sqrt{\frac{b_2}{b_1}} \quad (32)$$

gilt. Nach (31) und (32) erhält man aus Fig. 3 $\bar{k}(s)/\omega$ für ein beliebiges Gas (Index 2) dadurch, daß man die Abszissenwerte mit $\sqrt{b_1/b_2}$, die Ordinatenwerte mit $\sqrt{b_2/b_1}$ multipliziert.

III. Experimenteller Aufbau und Meßmethoden

1. Elektrostatische Wandler mit festem Dielektrikum

Kondensatorwandler mit festem Dielektrikum (sog. Sellsche Wandler) wurden erstmalig von SELL [9] beschrieben.

Die Wandler bestehen aus einer Metallgegenelektrode, über die eine Kunststoffmembran gespannt ist. Die Membran ist auf ihrer der Geenelektrode abgewandten Seite metallbedampft. Die Eigenschaften dieser Wandler bei Atmosphärendruck des umgebenden Gases sind in [10] und [11] dargelegt.

Ist die Geenelektrode hochglanzpoliert, so ist das zwischen Geenelektrode und Membran befindliche, äußerst dünne Luftpolster sehr

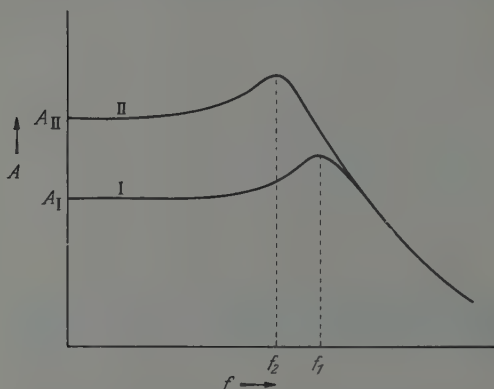


Fig. 4. Auslenkungsamplitude eines Sell-Wandlers bei Atmosphärendruck (I) und im Vakuum (II) (schematisch)

steif. Die mechanische Eingangsimpedanz als Funktion der Frequenz ist dann durch die Steife des Luftpolsters und die Masse der Membran bedingt. Fig. 4, I zeigt schematisch die Abhängigkeit der Auslenkungsamplitude A von der Frequenz bei konstanter anregender Kraft (Resonanzfrequenz f_1).

Werden die Wandler bei niedrigen Drucken betrieben, so fällt das Luftpolster weg, und eine (sehr viel kleinere) Rückstellkraft ergibt sich noch aus der Spannung der Membran und anderen Ursachen (s. unten). Die Resonanzfrequenz f_2 liegt jetzt niedriger. Die mechanische Eingangsimpedanz ist bei Frequenzen, die kleiner als f_2 sind, kleiner als bei Atmosphärendruck, die Auslenkungsamplitude bei gleicher anregender Kraft dementsprechend größer (Fig. 4, II). Experimentell wurde festgestellt, daß die Amplitude auf etwa das 10fache des bei Atmosphärendruck gemessenen Wertes im ganzen Bereich $f < f_2$ (und noch darüber hinaus, s. unten) ansteigt.

Die Resonanzfrequenzen f_1 und f_2 (Fig. 4) berechnen sich wie folgt: Bei Atmosphärendruck p_0 , einer (geschätzten) Dicke des Luftpolsters von $d = 10^{-4}$ cm und einer Membranmasse $M = 10^{-3}$ g/cm² wird

$$f_1 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{p_0}{d \cdot M}} = 160 \cdot 10^3 \text{ Hz.}$$

Gemessen wurde eine Resonanzfrequenz von etwa 200 kHz bei einer Polarisationsspannung (s. unten) von 170 V. WALTHER [17] findet bei

einer Polarisationsspannung von 280 V und einer Membranfolie von etwa derselben Masse eine Resonanzfrequenz von 420 kHz.

Bei kleinen Drucken bewirkt die Spannung S der Membran (bei vernachlässigbarer Biegesteifigkeit) die Rückstellkraft. Die Resonanzfrequenz f_2 ist dann (Wandlerradius $a = 2,2$ cm, $S = 10^5$ dyn/cm) für die Grundschiwingung der Membran (01-Mode)

$$f_2 = 0,38274 \cdot \frac{1}{a} \cdot \sqrt{\frac{S}{M}} = 1,9 \cdot 10^3 \text{ Hz.}$$

Gemessen wurde $f_2 = 50$ kHz. Es tritt also zusätzlich eine unbekannte Rückstellkraft auf. — Das Maximum der Auslenkungsamplitude um f_2 herum ist, wie durch Messungen festgestellt wurde, sehr breit. Erst oberhalb von 200 kHz fällt sie wieder unter den Wert A_{II} (s. Fig. 4) ab.

Die Resonanzamplitude der Auslenkung der Membran eines Sell-Strahlers von oben erwähnter Bauart beträgt bei der experimentell bestimmten optimalen Polarisationsspannung von 170 V (im Vakuum) und einer Wechselspannung von 50 V etwa $2 \cdot 10^{-4}$ cm bei einer Resonanzüberhöhung vom Faktor 3. — Die kleinste, elektrisch noch meßbare Auslenkung der Membran eines Sell-Mikrophons wird durch das Rauschen der Verstärkereingangsstufe bestimmt. Bei einer Bandbreite der Empfangsverstärker von ± 50 Hz genügt zur Erzeugung einer Spannung, die gleich der Rauschspannung ist, eine Auslenkungsamplitude von 10^{-12} cm.

Die Richtcharakteristik ist in Luft bei einer Frequenz von 100 kHz, in Wasserstoff bei 400 kHz ($a = 6,5 \lambda$) genügend scharf. Dies wurde durch Vorversuche bestätigt, in denen bei hohem Druck (Absorption praktisch gleich Null) kein Abfall der Amplitude der stehenden Welle mit der Entfernung festgestellt werden konnte. Bei hohen f/p -Werten werden die Meßstrecken sehr klein. Deshalb kann dort auch bei niedrigeren Frequenzen (d.h. weniger scharfer Richtcharakteristik) gemessen werden.

2. Elektrischer Aufbau

Den elektrischen Aufbau für die Absorptions- und Dispersionsmessungen zeigen die Blockschaltbilder Fig. 5.

Der Senderteil enthielt bei den Absorptions- und Dispersionsmessungen einen RC-Summer, der wegen der kleinen Bandbreite des Empfängerteils gute Frequenzkonstanz haben mußte. Der Kraftverstärker gab bei einer Gleichspannung von 170 V eine Wechselspannung von maximal 50 V an den Sell-Strahler ab.

Als Empfänger diente in beiden Fällen das in NF-Schaltung betriebene Sell-Mikrophon. Bei den Absorptionsmessungen wurde das Signal nach entsprechender Verstärkung in einem selektiven Pegelmess (Überlagerungsempfänger) mit einer Bandbreite von ± 50 Hz

gefiltert und dann abgelesen. Eine Verkleinerung der Bandbreite war wegen des Übersprechpegels (s. III, 5) nur von kleinem Nutzen. Bei den Dispersionsmessungen wurde das Signal zuerst in einem Resonanzverstärker genügend verstärkt. Eine extrem niedrige Bandbreite wurde

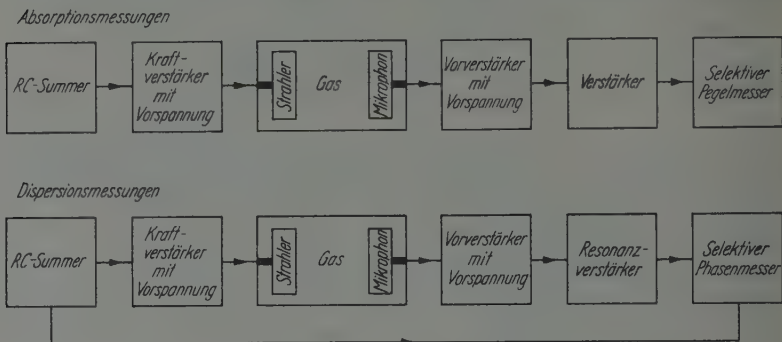


Fig. 5. Blockschaltbilder

dann in einem selektiven Phasemesser [18] (s. Fig. 6) erreicht. Man gibt dabei die Signalspannung $u_s = U_s \cos \omega t$ im Gegentakt, eine Hilfsspannung $u_H = U_H \cos(\omega t + \varphi)$ derselben Frequenz im Gleichtakt

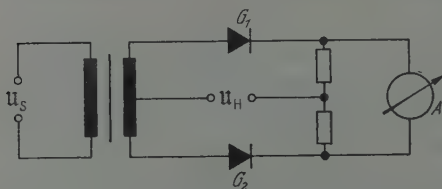


Fig. 6. Selektiver Phasemesser

auf zwei Schaltelemente mit quadratischer Kennlinie (hier Ge-Dioden G_1 und G_2 mit entsprechender Vorspannung). Am Gleichstromgalvanometer A ist dann, wie man leicht errechnet, ein Ausschlag J

$$J \sim U_s \cdot U_H \cdot \cos \varphi \quad (33)$$

abzulesen. Die Bandbreite der Apparatur ist gleich der reziproken Einschwingzeit des Galvanometers. Das elektrische Übersprechen ergibt nach (33) ein konstantes J , d.h. eine Nullpunktverschiebung, stört also bei den Dispersionsmessungen nicht.

3. Mechanischer Aufbau und Vakuumapparatur

Die beiden elektrostatischen Wandler wurden in einem relativ großen Rezipienten (25 Liter) angebracht. Das hohe Verhältnis Volumen:Oberfläche war wegen des bei niedrigen Drucken stark ins Gewicht fallenden Gasaustauschs der Wände mit dem Gasraum von Vorteil.

Der Sell-Strahler ließ sich mittels eines Gewindes gegen den fest angeordneten Empfänger verschieben. Die notwendige Gewindedrehung

wurde durch einen Metallschliff in das Vakuum übertragen. Der Empfänger war justierbar, so daß die Wandlerflächen planparallel eingestellt werden konnten.

Als Vakuumpumpe wurde eine zweistufige rotierende Drehschieberpumpe verwendet, die bei Ausfrieren der Öldämpfe ein Endvakuum von $2 \cdot 10^{-5}$ Torr zu erreichen gestattet. Zur Druckmessung bei niedrigen Drucken dienten ein thermoelektrisches Vakuummeter (Bereich $1 \dots 10^{-3}$ Torr) und zwei Kompressionsmanometer (Bereiche $1 \dots 10^{-3}$ und $10^{-1} \dots 10^{-5}$ Torr).

Zur Fernhaltung der Pumpenöldämpfe und der Quecksilberdämpfe vom Rezipienten diente eine mit flüssiger Luft gekühlte Kühlfalle, die auch einen Teil der Verunreinigungen der eingeleiteten Gase ausfror. Im Rezipienten war zur Absorption von Wasserdampf eine Schale mit Phosphorpentoxyd aufgestellt.

Große Beachtung mußte der Frage der Gasreinheit geschenkt werden, obwohl die diesbezüglichen Anforderungen hier nicht so hoch wie bei der Messung von Relaxationseffekten sind. In dem ungünstigen Fall der Verunreinigung von Wasserstoff durch Luft erzeugt 1% Luftgehalt eine Erhöhung von Absorption und Dispersion um etwa $1\frac{1}{2}\%$. Da die Reproduzierbarkeit der Messungen bei ± 2 bis 4% lag, mußte also mindestens eine Gasreinheit von 99% gefordert werden. Dies konnte durch abwechselungsweise Füllung mit 99,9% reinem Gas und Evakuierung auf Endvakuum erreicht werden. Reproduzierbarkeitsversuche zeigten, daß es notwendig war, das Gas je nach Druck in Abständen von 3 bis 60 min zu erneuern.

4. Meßmethoden

Die Frequenz konnte am RC-Summer, dessen Skala mittels eines dekadischen Zählers geeicht wurde, abgelesen werden. Der Druck im Rezipienten wurde bei Luftfüllung mit den Kompressionsmanometern und dem thermoelektrischen Vakuummeter in guter Übereinstimmung (Abweichungen $< 10\%$ für Drucke $< 10^{-1}$ Torr) gemessen. Bei Wasserstoff- und Argonfüllung konnten nur die Kompressionsmanometer verwendet werden.

Die Absorption wurde dadurch bestimmt, daß bei fester Frequenz und festem Druck die Empfängerspannung, deren Logarithmus proportional zum Schallpegel N ist, als Funktion des Schallweges s gemessen wurde (Fig. 7, 9 und 11). Bei kleinem s erhält man (wegen der mehr oder weniger gut ausgeprägten stehenden Welle) einen welligen exponentiellen Abfall (s. besonders Fig. 7), der für große s in einen rein exponentiellen Abfall (Exponent $-\alpha$) übergeht.

Die Dispersion wurde, ebenfalls bei festem f und p , durch Vergleich der konstanten Senderphase mit der von s abhängigen Empfängerphase

bestimmt. Nach (33) ist die Anzeige J abhängig von der Phasendifferenz φ . Gemessen wurden die s -Werte für die Maxima und Minima von

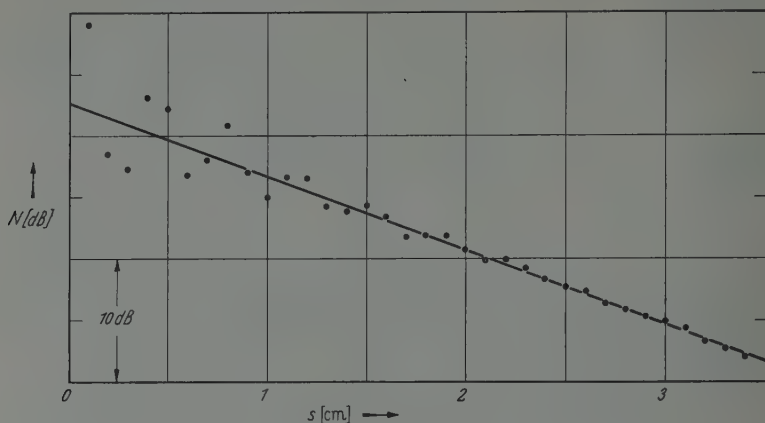


Fig. 7. Abnahme des Schallpegels N mit dem Schallweg s . Wasserstoff, 200 kHz, 0,85 Torr, $r = 10,2$, $\alpha/\beta_0 = 0,0723$

J , d.h. φ -Differenzen von π . Dies entspricht s -Differenzen von $\lambda/2$ (Fig. 8, 10 und 12). Bei den niedrigsten r -Werten war die Meßstrecke noch zwei $\lambda/2$ -Intervalle lang.

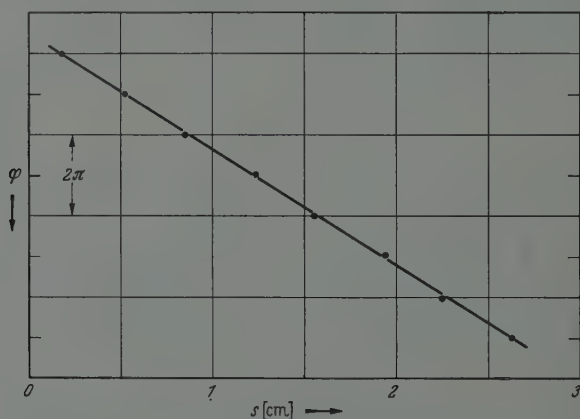


Fig. 8. Wellenlängenmessung (Phasenzunahme 2π entspricht Schallwegzunahme λ). Wasserstoff, 200 kHz, 0,88 Torr, $r = 10,6$, $\beta/\beta_0 = 0,935$

5. Übersprechen

Das verhältnismäßig geringe elektrische Übersprechen ist abhängig von der Wandlerentfernung. Die für größere Entfernungen erreichten konstanten Werte, die das Übersprechen von der Sender- zur Empfängerapparatur darstellen, waren verhältnismäßig gering. Dies wurde

durch gute Abschirmung und getrennte Erd- und Netzanschlüsse erreicht. Das darüber hinausgehende, entfernungsabhängige Übersprechen

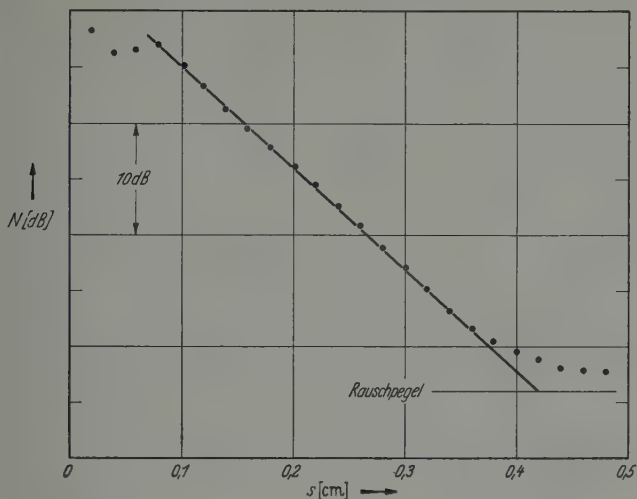


Fig. 9. Abnahme des Schallpegels N mit dem Schallweg s . Luft, 200 kHz, 0,095 Torr, $r = 0,555$, $\alpha/\beta_0 = 0,288$

geht direkt vom Strahler zum Mikrophon und kommt dadurch zustande, daß die elektromagnetische Welle wegen der relativ großen Eindring-

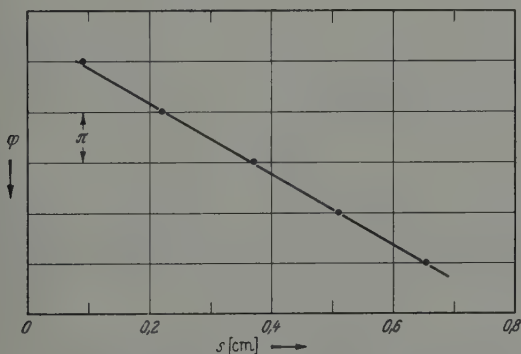


Fig. 10. Wellenlängenmessung (Phasenzunahme 2π entspricht Schallwegzunahme λ). Luft, 200 kHz, 0,090 Torr, $r = 0,524$, $\beta/\beta_0 = 0,613$

tiefe die geerdeten Metallbedampfungen der Sender- und Empfängerfolie durchdringt. Eine zuerst verwendete, schlechter bedampfte Folie zeigte tatsächlich größeres Übersprechen.

⊖ Mechanisches Übersprechen wurde nicht beobachtet.

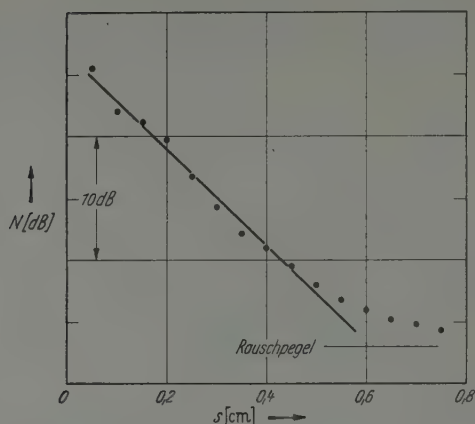


Fig. 11. Abnahme des Schallpegels N mit dem Schallweg s . Argon, 100 kHz, $1,9 \cdot 10^{-3}$ Torr, $r=0,018$, $\alpha/\beta_0=0,228$

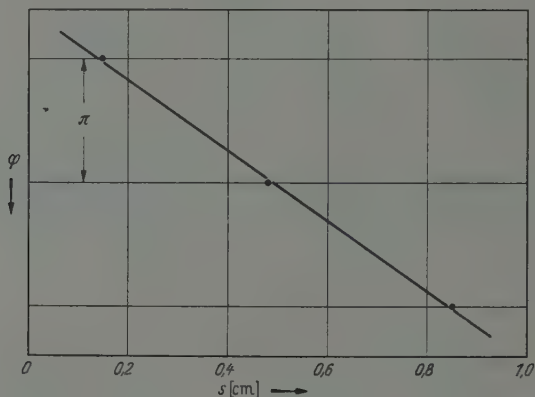


Fig. 12. Wellenlängenmessung (Phasenzunahme 2π entspricht Schallwegzunahme λ). Argon, 100 kHz, $2,4 \cdot 10^{-3}$ Torr, $r=0,023$, $\beta/\beta_0=0,456$

IV. Experimentelle Ergebnisse und Vergleich mit der Theorie

1. Allgemeines

Die Schallausbreitung wurde in dem einatomigen Gas Argon und in den zweiatomigen Gasen Luft und Wasserstoff gemessen. Die Temperatur war durchgehend 20°C .

Die Ergebnisse aller Absorptions- und Dispersionsmessungen sind in den nachfolgenden Fig. 14 bis 19 als Funktion von $r = \frac{p}{2\pi f \mu}$ aufgetragen. Außerdem sind die Abszissenmaßstäbe f/p und $1/\lambda_0$ (mittlere freie Weglänge/Wellenlänge) angegeben. Zur Diskussion der Ergebnisse ist es notwendig, den in dieser Arbeit insgesamt betrachteten Bereich

$0,01 < r < 100$ nach Fig. 13 in vier Bereiche aufzuteilen (s. II, 1). In der Figur ist schraffiert angedeutet, in welchem Bereich die vorliegende Apparatur verwendbar ist*. Die einzelnen Theorien können also nach Fig. 13 mit der vorliegenden Apparatur in bestimmten r -Bereichen (die sich kaum überschneiden) nachgeprüft werden. Tabelle 2 zeigt diese Einteilung der r -Achse**.

Wegen des Rausch- und Übersprechpegels wachsen die Meßfehler mit abnehmendem r an. Der niedrigste r -Wert r_{\min} , bei dem Schallausbreitungsmessungen mit einer bestimmten Apparatur noch gemacht werden können, ist für verschiedene Gase proportional zu $\frac{1}{\mu \sqrt{m}}$

(μ = Viskosität, m = Molekulargewicht). Für Argon, Luft und Wasserstoff verhalten sich die r_{\min} -Werte wie 0,7:1:8.

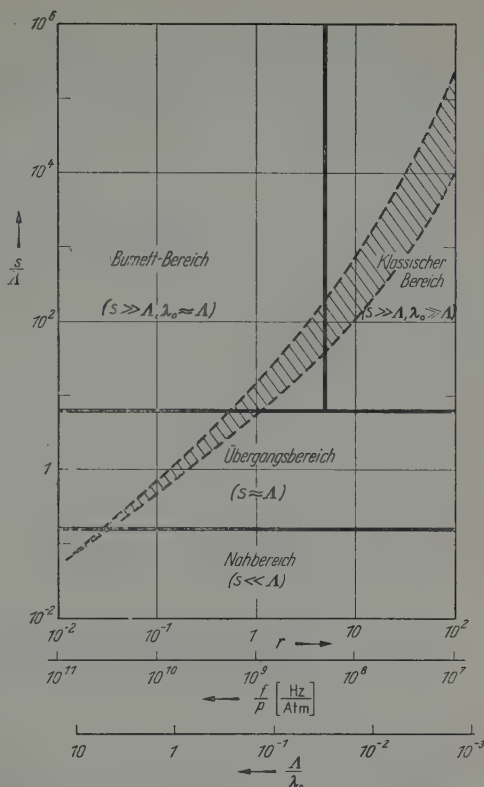


Fig. 13. Gültigkeitsbereich der Schallausbreitungstheorien. ($1/p$ - und Δ/λ_0 -Maßstab für Luft.) Schraffiert: Für Messungen in Luft mit der Apparatur dieser Arbeit zugänglich

Tabelle 2

Bezeichnung	Grenzen	Bemerkungen
Klassischer Bereich	$r > 5$	$s \gg \Delta, \lambda_0 \gg \Delta$
Burnett-Bereich	$5 > r > 0,4$	$s \gg \Delta, \lambda_0 \approx \Delta$
Übergangsbereich	$0,4 > r > 0,04$	$s \approx \Delta$
Nahbereich	$0,04 > r$	$s \ll \Delta, (s < \frac{1}{4} \Delta)$

* Das schraffierte Gebiet bezieht sich auf Absorptionsmessungen in Luft. (Bei den Dispersionsmessungen liegt die obere Grenze etwas höher.) Die obere Grenze ist durch den Rausch- und Übersprechpegel bestimmt. Die untere Grenze besteht deshalb, weil bei relativ kleinen s -Werten der Schallpegel in Abhängigkeit vom Schallweg einen welligen Abfall zeigt (s. Fig. 7). Die Absorption ist dann nicht mehr genau zu bestimmen. — Beide Grenzen sind also apparaturabhängig.

** Nach Fußnote * auf S. 33 und Fig. 13 ist bei dieser Einteilung nur die Grenze zwischen klassischem und Burnett-Bereich apparaturunabhängig.

2. Meßergebnisse

a) Argon. Die Meßergebnisse bei 100 und 200 kHz zeigen die Fig. 14 und 15. Zum Vergleich sind die Ergebnisse der klassischen, der Burnett-, der super-Burnett- und der Nahbereich-Theorie eingezeichnet.

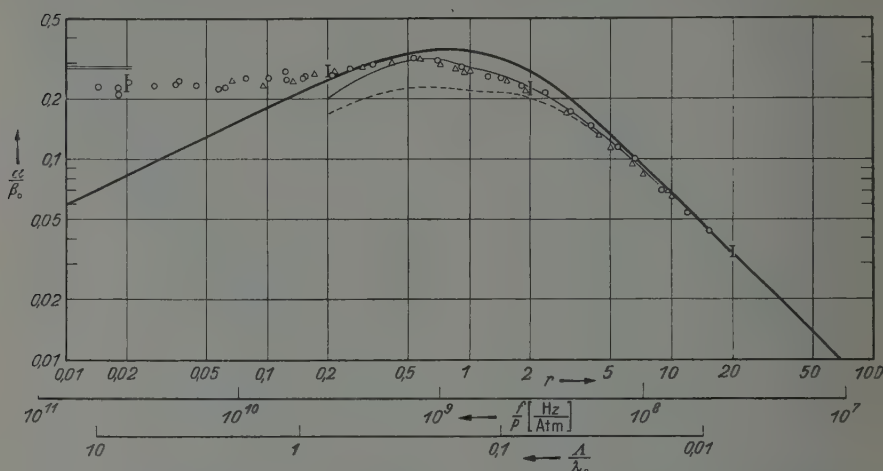


Fig. 14. Absorption in Argon. ——— Klassische Theorie, ——— Burnett'sche Theorie, - - - super-Burnett'sche Theorie, ——— Nahbereichtheorie, O Messungen bei 100 kHz, Δ Messungen bei 200 kHz, \vdash maximale Fehlergrenzen

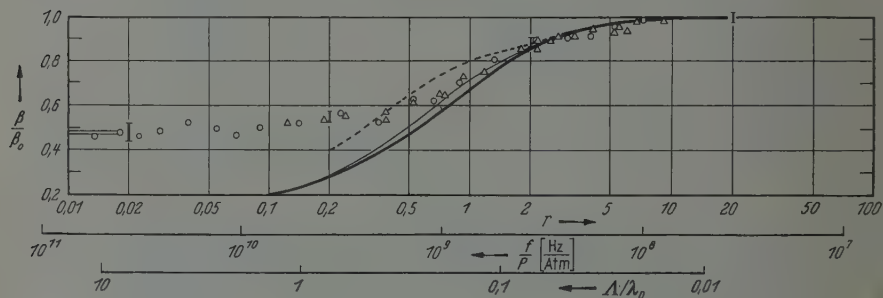


Fig. 15. Dispersion in Argon (Zeichenerklärung s. Fig. 14)

Die Absorptionsmessungen ergeben im Bereich $r > 0,4$ Werte, die zwischen der Burnett- und der super-Burnett-Theorie, jedoch näher bei der ersteren liegen. Die Übereinstimmung mit den Ergebnissen von GREENSPAN [8] bei 11 MHz ist gut. Die älteren Messungen von GREENSPAN [6] bei 1 MHz dagegen weichen merklich davon ab. Für $r < 0,04$ liegen die Meßergebnisse etwa 20% unter den Resultaten der Nahbereich-Theorie, welche aus Fig. 3 für $\omega s = 3 \cdot 10^5$ cm/s mittels (31) und (32) zu entnehmen sind. Die Ursachen für diese Abweichung sind: 1. Ein Teil der Moleküle (bei $r = 0,04$ etwa $1/4$, s. II, 3) stößt doch noch

mit anderen Molekülen zusammen. Dies bedingt eine Veränderung der Absorption in Richtung zur Burnett-Theorie hin, also eine Absorptionsverkleinerung. 2. Sender- und Empfängerfläche sind nicht unendlich groß. Der dadurch entstehende Fehler läßt sich nicht ohne weiteres

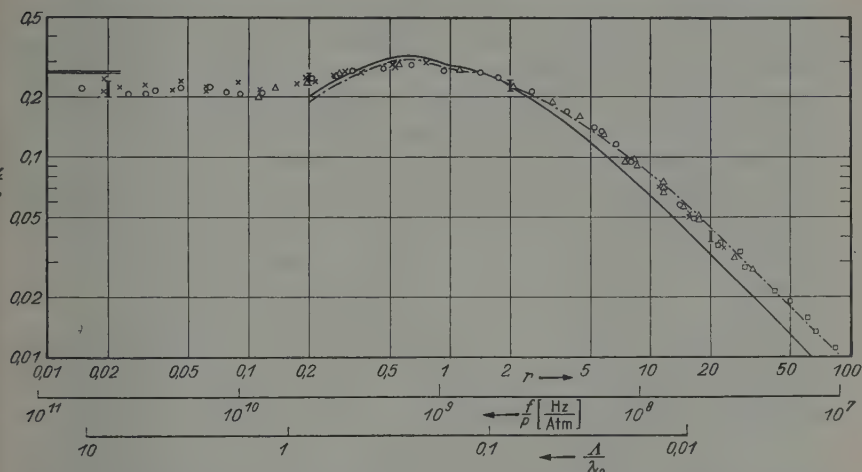


Fig. 16. Absorption in Luft. — Burnett'sche Theorie, - - - Burnett'sche Theorie mit Relaxation, ——— Nahbereichstheorie, O Messungen bei 100 kHz, x Messungen bei 450 kHz, Δ Messungen bei 200 kHz, □ Messungen bei 400 bis 600 kHz, ⇐ maximale Fehlergrenzen

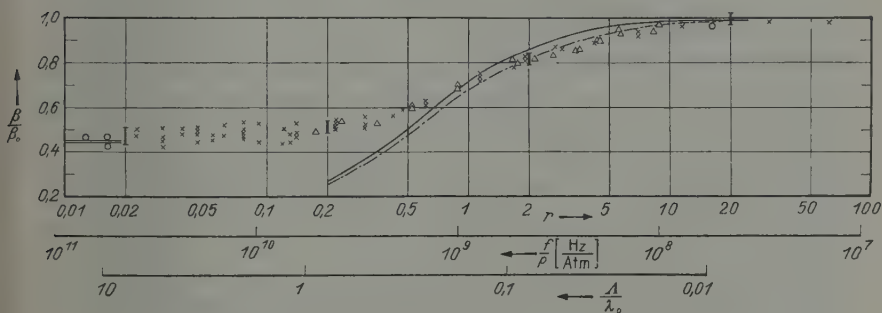


Fig. 17. Dispersion in Luft (Zeichenerklärung s. Fig. 16)

abschätzen. — Die Meßwerte im Übergangsbereich zeigen den erwarteten Verlauf.

Die Dispersionsmessungen ergeben für $\nu > 0,7$ Übereinstimmung mit der Burnett-Theorie und für $\nu < 0,04$ mit den für den Nahbereich errechneten Werten.

b) Luft. Die experimentellen Ergebnisse bei 100 bis 600 kHz, den Verlauf der Burnett-Kurven ohne und mit Relaxationserscheinung, sowie die für den Nahbereich errechneten Werte zeigen die Fig. 16 und 17.

Eine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment im Burnett-Bereich $r > 0,4$ wird durch Wahl von $n=6$ und $\sigma^{-1}=0,96$ in (12) und (13) erreicht. Dies bedeutet eine Relaxationserscheinung mit einem Absorptionsmaximum $\alpha_{\max}/\beta_0=0,020$ bei $r=6$ (150 MHz/Atm) und einer Dispersion von 4%*. Auch für alle anderen Werte von n und σ^{-1} , die aus den Bereichen $5 < n < 7$ und $0,95 < \sigma^{-1} < 0,965$ gewählt werden, ergibt sich befriedigende Übereinstimmung mit den Meßergebnissen; wenn $n(1-\sigma^{-1})=24 \pm 2$ ist**. — Im Bereich $3 < r < 7$ liegen fast alle gemessenen Absorptionswerte um 6 bis 8% über, im Bereich $10 < r < 25$ um etwa denselben Betrag unter der mit obigen Werten aus (14) berechneten Kurve, während die Dispersionswerte im ganzen Bereich $3 < r < 25$ durchschnittlich 2% unter der nach (15) berechneten Dispersionskurve liegen. Da die Meßfehler $\pm 3\%$ bei den Absorptionsmessungen und $\pm 1,5\%$ bei den Dispersionsmessungen nicht überschreiten, sind diese (kleinen) Abweichungen reell***.

Für große r -Werte ($r > 25$) ergibt sich aus den Messungen (wie auch aus (14) mit den soeben angeführten Werten) $\alpha/f^2 = (1,87 \pm 0,04) \times 10^{-13} \text{ s}^2 \text{ cm}^{-1}$. Dies stimmt mit dem besten bekannten Wert[†] $\alpha/f^2 = 1,85 \cdot 10^{-13} \text{ s}^2 \text{ cm}^{-1}$ von KRASNOUSHKIN [22] (der bei höheren r -Werten bestimmt wurde) gut überein. Die klassische (Burnettsche) Theorie ohne Relaxation liefert nur $\alpha/f^2 = 1,37 \cdot 10^{-13} \text{ s}^2 \text{ cm}^{-1}$.

Für die Absorptions- und Dispersionsmessungen im Nahbereich und im Übergangsbereich gelten die bei Argon gemachten Ausführungen. Zusätzlich wurde bei den Dispersionsmessungen mit $r < 0,04$, die sämtlich längs eines Schallwegs von zwei oder mehr Halbwellenlängen durchgeführt worden sind, ein getrennter Mittelwert über alle $\bar{\beta}/\beta_0$ -Ergebnisse der ersten (dem Sender nähergelegenen) und ein entsprechender Mittelwert der zweiten (vom Sender entfernten) Halbwellenlängen (s. III, 4) gebildet. Das in Fig. 3 eingezeichnete Ergebnis zeigt gute Übereinstimmung mit der Theorie und legt den experimentellen Beweis für die

* Zum Vergleich seien die Daten für die Relaxation der Rotationsenergie in Stickstoff und Sauerstoff erwähnt. Nach ZMUDA [19] hat die Dispersionskurve von Stickstoff bei 220 MHz/Atm einen Wendepunkt. Die Schallgeschwindigkeitsänderung beträgt etwa 3%. Nach TMAIER [20] sind die entsprechenden Werte für Sauerstoff 53 MHz/Atm und 7%.

** Nach ENER, GABRYSH und HUBBARD [21], die die Schallabsorption und -dispersion in Luft bis etwa 100 MHz/Atm gemessen haben, tritt eine Relaxation mit $n \approx 9$ und $\sigma^{-1} \approx 0,95$ auf, d.h. es ist $n(1-\sigma^{-1}) \approx 45$. Dies ist mit den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit nicht verträglich.

*** Es erscheint naheliegend, zwei additive Relaxationserscheinungen, entsprechend den beiden Hauptbestandteilen der Luft, anzunehmen. Die Durchrechnung ergibt im Vergleich zur Theorie mit nur einer Relaxationserscheinung wohl im Bereich $3 < r < 25$ bessere, außerhalb dieses Bereichs aber schlechtere Übereinstimmung mit den Meßwerten.

[†] Nach L. BERGMANN, Der Ultraschall, 6. Aufl. 1954, S. 554.

entfernungsabhängige Schallgeschwindigkeit nahe. Der entsprechende Nachweis der entfernungsabhängigen Absorption nach Fig. 3 konnte

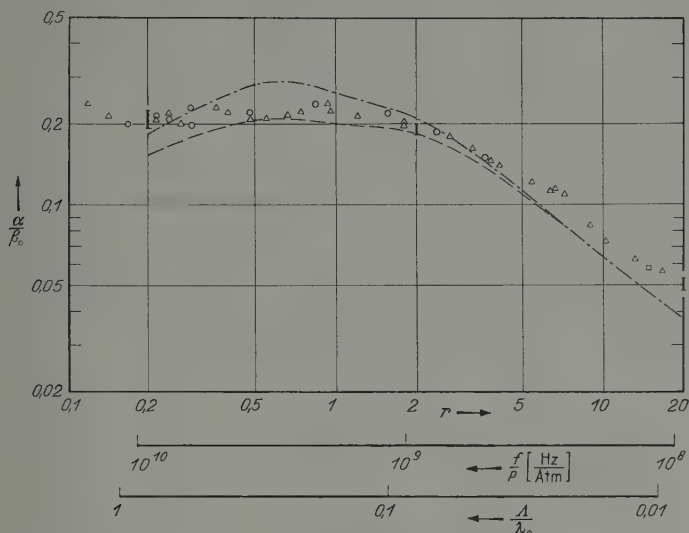


Fig. 18. Absorption in Wasserstoff. — • — Burnett'sche Theorie mit Relaxation, — — — super-Burnett'sche Theorie mit Relaxation, ○ Messungen bei 100 kHz, △ Messungen bei 200 kHz, □ Messungen bei 400 kHz, — — — maximale Fehlergrenzen

nicht erbracht werden, weil der längste realisierbare Schallweg bei den Absorptionsmessungen dazu nicht ausreicht.

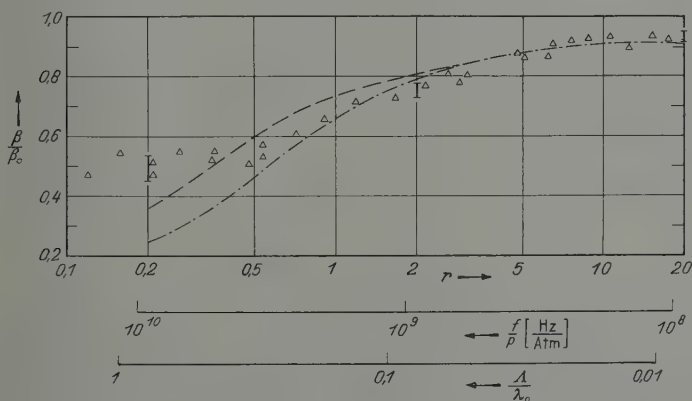


Fig. 19. Dispersion in Wasserstoff (Zeichenerklärung s. Fig. 18)

c) Wasserstoff. Die in den Fig. 18 und 19 dargestellten Meßergebnisse in normalem Wasserstoff ($3/4$ Ortho- und $1/4$ Parawasserstoff) sind

mit der Burnett- und der super-Burnett-Theorie, jeweils überlagert mit einer Relaxationserscheinung der Rotationsenergie, verglichen.

Nach Messungen von STEWART und STEWART [23] sowie nach Berechnungen von MARIENS [24] tritt in normalem Wasserstoff bei etwa 10 MHz/Atm eine Relaxation der Rotationsenergie auf. Bei den in Fig. 17 und 18 eingezeichneten theoretischen Kurven ist dementsprechend $n=200$, $\sigma^{-1}=0,92$ gesetzt. Die Meßergebnisse für $r < 2$ liegen bei den Absorptionsmessungen der super-Burnett-Theorie, bei den Dispersionsmessungen der Burnett-Theorie näher. Für $r > 4$ scheint eine zusätzliche Relaxation aufzutreten, die nach den Berechnungen von MARIENS [24] der niedrigsten Anregungsstufe des Parawasserstoffs entsprechen könnte. Um jedoch die Meßergebnisse für $r > 4$ umfassend erklären zu können, wären umfangreiche Messungen im Bereich $4 < r < 1000$ in äußerst reinem Para- und Orthowasserstoff notwendig.

3. Fehlerabschätzung

Die Fehler der Frequenz- und Pegelmessung sind gegenüber den anderen Fehlerquellen zu vernachlässigen.

Bei niedrigen r -Werten ($r < 0,2$) sind die Verunreinigung der Gase (s. III, 3), das elektrische Übersprechen (s. III, 5) und die Unsicherheit der graphischen Bestimmung von α und β (s. Fig. 7 bis 12) die hauptsächlichsten Fehlerquellen, während die Unsicherheit in der Druckbestimmung (wegen der nur geringen Abhängigkeit der Schallausbreitung von r) keine Rolle spielt. Die Fehlergrenzen liegen für die Absorptions- und Dispersionsmessungen bei $\pm 8\%$.

Dagegen ist bei hohen r -Werten ($r > 1$) bei den Absorptionsmessungen vor allem die Genauigkeit der Druckbestimmung für die Fehlergrenzen maßgebend, die hier bei $\pm 3\%$ liegen. — Bei den Dispersionsmessungen in diesem Bereich sind die Fehlergrenzen sehr klein und betragen ± 1 bis $\pm 2\%$.

In den Fig. 14 bis 19 sind für einige r -Werte die Fehlergrenzen eingezeichnet.

V. Schlußbetrachtungen

Die Übereinstimmung der Meßergebnisse in Argon mit der klassischen Theorie bei hohen r -Werten zeigt, daß die Voraussetzungen dieser Theorie, insbesondere die STOKESSche Hypothese (4) für Gase bei niedrigem Druck richtig sind. Mit der Beziehung $\bar{\lambda}=0$ [12] an Stelle von (4) würden z. B. die Absorptionswerte um etwa 25 % zu groß werden.

In Luft bewährt sich bei hohen r -Werten der Ansatz einer Relaxationserscheinung bei 150 MHz/Atm mit einer Änderung der Schallgeschwindigkeit um 4 % am besten. In Wasserstoff sind, um zu einer

endgültigen Aussage bei hohen r -Werten zu kommen, noch umfangreiche Messungen notwendig.

Die im Burnett-Bereich gefundene Abweichung von der besten bekannten Näherung, der super-Burnett-Theorie für Maxwell-Moleküle, wirft die Frage nach höheren Näherungen an Stelle des Burnettschen Ansatzes auf. Eventuell müßte ein anderes Molekülmodell verwendet werden.

Eine Ausdehnung des Burnett-Bereichs nach niedrigeren r -Werten hin ist experimentell prinzipiell möglich.

Von dem klassischen und dem Burnett-Bereich (für die $s \gg \lambda$ ist) unterscheidet sich grundsätzlich der durch $s \ll \lambda$ charakterisierte „Nahbereich“. Die in dieser Arbeit für den Nahbereich aufgestellte Theorie zeigt, daß Absorption und Dispersion nicht mehr konstant, sondern vom Schallweg abhängig sind. Es ergibt sich, daß Messungen im Nahbereich nur bei extrem niedrigen r -Werten möglich sind. Die Meßergebnisse bestätigen sowohl den absoluten Betrag der aus der Theorie folgenden Absorption und Dispersion als auch die Abhängigkeit der Dispersion vom Schallweg.

Literatur

- [1] STOKES, G. G.: Cambridge Trans. Phil. Soc. **8**, 287—297 (1845). — [2] KIRCHOFF, G.: Pogg. Ann. Phys. **134**, 177—193 (1868). — [3] WANG CHANG, C. S.: Appl. Phys. Lab., Johns Hopkins Univ. CM-467, UMH-3-F (1948). — [4] KNESER, H. O.: Ergebn. exakt. Naturw. **22**, 121—185 (1949). — [5] KNESER, H. O.: Physikertagung Wiesbaden, Hauptvorträge der Jahrestagung 1955 des Verbandes Dtsch. Physikalischer Ges., S. 122—137. — [6] GREENSPAN, M.: J. Acoust. Soc. Amer. **22**, 568—571 (1950). — [7] GREENSPAN, M.: J. Acoust. Soc. Amer. **26**, 70 bis 73 (1954). — [8] GREENSPAN, M.: J. Acoust. Soc. Amer. **28**, 644—648 (1956). — [9] SELL, H.: Z. techn. Phys. **18**, 3—10 (1937). — [10] KÜHL, W., G. R. SCHODDER u. F. K. SCHRÖDER: Acustica **4**, 519—532 (1954). — [11] MEYER, E.: Nuovo Cim. **7**, Suppl. Nr. 2, 248—254 (1950). — [12] SKUDRZYK, E.: Acta phys. Austriaca **2**, 148—181 (1948). — [13] EUCKEN, E.: Phys. Z. **14**, 1, 324—332 (1913). — [14] BECKER, R.: Z. Physik **8**, 321—362 (1922). — [15] CHAPMAN, S., and T. G. COWLING: The Mathematical Theory of Non-uniform Gases. Cambridge: Cambridge Univ. Press 1939, 1952. — [16] COOK, R. K., M. GREENSPAN and M. C. THOMPSON: J. Acoust. Soc. Amer. **25**, 192 (1953). — [17] WALTHER, K.: Acustica **6**, 245—251 (1956). — [18] SCHOCH, A.: Akust. Z. **2**, 113—128 (1937). — [19] ZMUDA, A. J.: J. Acoust. Soc. Amer. **23**, 472—477 (1951). — [20] THALER, W. J.: J. Acoust. Soc. Amer. **24**, 15—18 (1952). — [21] ENER, C., A. F. GABRYSH and J. C. HUBBARD: J. Acoust. Soc. Amer. **24**, 474—477 (1952). — [22] KRASNOUSHKIN, P. E.: Phys. Rev. (2) **65**, 190—195 (1944). — [23] STEWART, E. S., and J. L. STEWART: J. Acoust. Soc. Amer. **24**, 194—198 (1952). — [24] MARIENS, P.: Coll. over Ultrason, S. 74 bis 81. Trillingen 1951.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Hannover

Quantitative Untersuchung der spektralen Emission an Stoßentladungen über einen Quecksilberhöchstspannungsbogen

Von

H. MEIER

Mit 12 Figuren im Text

(Eingegangen am 18. April 1957)

Über einen stationär brennenden Quecksilberhöchstspannungsbogen wird ein Kondensator entladen und das Spektrum im Zeitpunkt stärkster Emission aufgenommen. Die spektrale Strahldichteverteilung wird absolut gemessen und die Entwicklung des Kontinuums mit wachsender Stoßspannung sowie die Umwandlung der Emissionslinien in Absorptionslinien näher untersucht. Am Triplett $6^3P_{0,1,2} - 7^3S_1$ werden Temperaturbestimmungen durchgeführt.

§ 1. Zielsetzung

Um der spektroskopischen Untersuchung von Plasmen in Bogen-säulen sehr hohen Drucks und sehr hoher Temperatur ein sicheres Fundament zu geben, hat BARTELS¹ in einer Reihe von Arbeiten die Emission aus inhomogenen absorbierenden Schichten, wie sie in solchen Bögen auftreten, auf sehr allgemeiner Grundlage behandelt. Für die spektroskopische Untersuchung solcher Plasmen eignet sich der Quecksilberhöchstspannungsbogen besonders gut, weil sein Spektrum in den relativ zahlreichen Linien mit starker Selbstumkehr sehr fruchtbare Ansatzpunkte für die Anwendung der von BARTELS ausgearbeiteten Theorie bietet. Allerdings ist bei Quecksilberhöchstspannungslampen im stationären Betrieb die Belastungsmöglichkeit aus konstruktiven Gründen nur begrenzt. Man kann aber den Bereich der Plasmazustände, die sich in der Säule realisieren lassen, wesentlich erweitern, wenn man dem stationär brennenden Bogen eine Kondensatorentladung überlagert. Dies Verfahren setzt natürlich voraus, daß zur Aufnahme der Spektren eine Methode benutzt wird, deren zeitliches Auflösungsvermögen dem Ablauf der Emission angepaßt ist. Erste orientierende Strahldichtemessungen an einer solchen Stoßentladung hat schon EULER² durchgeführt. Er überlagerte einer Quecksilberhöchstspannungslampe der Osram-type HBO 200, die unter normalen Bedingungen (200 W) stationär

¹ BARTELS, H.: Z. Physik **128**, 546 (1950) (dort Hinweis auf weitere Arbeiten). Außerdem Z. Physik **136**, 411 (1953).

² EULER, H. J.: Z. angew. Phys. **4**, 84 (1952).

betrieben wurde, eine Kondensatorentladung bestimmter Spannung und verglich die bei entsprechender zeitlicher Auflösung gemessene spektrale Strahldichtevertellung der Stoßentladung mit der des stationären Bogens. Aufnahmen von Stoßspektren gleicher Art bei steigenden und wesentlich höheren Kondensatorspannungen hat auch GÖING³ gemacht. Dabei benutzte GÖING ein wesentlich anderes Aufnahmeverfahren als EULER. Bei der Durchführung der Eulerschen Messungen⁴ hatte sich nämlich gezeigt, daß die quantitative Auswertung der Aufnahmen sehr erschwert ist, wenn man, wie bei dem von EULER benutzten Verfahren, die spektrale Verteilung und den zeitlichen Verlauf der Strahldichte gleichzeitig in einem Spektrogramm erfaßt. Deshalb entwickelte GÖING eine Apparatur, bei der das Bild des Stoßbogens für eine beliebig wählbare Phase des zeitlichen Emissionsverlaufs mit ausreichender zeitlicher Auflösung aufgeblendet und ruhend auf dem Spalt abgebildet wird, so daß das Spektrum für jede vorgegebene Stelle des Bogenbildes aufgenommen werden kann, wie bei Momentaufnahmen an einem stationären Objekt.

Die Eulerschen Messungen bezogen sich nur auf einen begrenzten und verhältnismäßig linienarmen Spektralbereich im Sichtbaren und wurden auch nur für eine einzige Stoßspannung durchgeführt. Außerdem wurden bei diesen ersten Messungen die Verluste am Quarzkolben der Lampe noch nicht berücksichtigt. GÖING, dessen Mitteilung in erster Linie der Beschreibung seiner Aufnahmeanordnung gewidmet ist, gibt zunächst nur qualitative Beobachtungen über die Veränderung von Linien und Kontinuum in einem weiten Stoßspannungsbereich. Um ausreichende Unterlagen für eine Analyse der Höchstdruckspektren zu gewinnen, wurde die Basis für die experimentellen Untersuchungen verbreitert. Mit der von GÖING benutzten Aufnahmeapparatur wurde die Entwicklung, die die Strahldichtevertellung im Spektrum des Stoßbogens mit steigender Stoßspannung durchläuft, quantitativ untersucht. Es wurde die Strahldichtevertellung im Spektrum des stationären Bogens und der Stoßbögen *unter Berücksichtigung der Verluste am Lampenkolben* absolut gemessen und alle Messungen *auf den Bereich von 6500 Å bis 3000 Å* ausgedehnt. Soweit sich diese Messungen auf den stationären Bogen beziehen, wurden sie bereits mitgeteilt⁵. In der vorliegenden Arbeit wird über die Messungen an den Stoßbögen berichtet.

Die Stoßspektren werden für die einzelnen Stoßentladungen jeweils in dem Augenblick aufgenommen, in dem die Emission ihr Maximum

³ GÖING, W.: Naturwiss. **37**, 588 (1950).

⁴ Die Messungen EULERS waren vor der Göingschen Untersuchung zum Abschluß gekommen. Ihre Publikation verzögerte sich aus äußeren Gründen.

⁵ GÖING, W., H. MEIER u. H. MEINEN: Z. Physik **140**, 376 (1955).

erreicht. Außerdem beschränken sich die Messungen auf einen Beobachtungsstrahl, der die Mitte der Bogenachse senkrecht durchsetzt. Die Vorgänge im Stoßkreis und der zeitliche Ablauf der Emission werden nicht in diese Untersuchung einbezogen und nur insofern behandelt, wie es zur Erläuterung der Meßergebnisse notwendig erscheint. Diese Beschränkung rechtfertigt sich aus der Zielsetzung: Alle Aussagen über das Plasma sollen unmittelbar aus der gemessenen Strahldichte erschlossen werden. Die Stoßentladung ist im Rahmen dieser Untersuchung nur noch Mittel zum Zweck, nämlich Mittel zur Erzeugung einer Reihe von Plasmazuständen steigender Temperatur.

In der vorliegenden Arbeit sollen in erster Linie die experimentellen Methoden behandelt und die Meßresultate mitgeteilt werden. Die Diskussion soll sich auf eine übersichtliche Zusammenfassung der Erscheinungen beschränken, die in den gemessenen Strahldichteverteilungen auftreten. Außerdem sollen an den Spektren Temperaturbestimmungen durchgeführt werden, soweit das am vorliegenden Material nach der von BARTELS⁶ ausgearbeiteten Methode möglich ist. Eine tiefere Analyse der gemessenen Strahldichteverteilungen wird demnächst in einer gesonderten Untersuchung gegeben⁷.

In § 2 wird die Aufnahmeapparatur besprochen, in § 3 einige notwendige allgemeine Mitteilungen über den zeitlichen Ablauf von Lampenspannung und Strom gemacht, sowie über deren Beziehungen zum zeitlichen Ablauf des Emissionsprozesses. In § 4 wird die Durchführung der Strahldichtemessungen behandelt. § 5 bringt die Darstellung und Wertung der Meßresultate. In § 6 wird die Entwicklung der Strahldichteverteilung mit steigender Stoßspannung besprochen. § 7 gibt eine vorläufige Bestimmung der Temperaturen.

§ 2. Die Aufnahmeapparatur

Zur Aufnahme der Stoßspektren dienen zwei Anordnungen: Die eine entspricht genau der Apparatur, die bereits in der oben erwähnten Mitteilung von GÖING beschrieben wird. Die zweite unterscheidet sich von ihr nur dadurch, daß die Glaslinsenoptik durch eine Spiegeloptik ersetzt ist, die auch Aufnahmen im UV gestattet. Hier genügt eine kurze Beschreibung der zweiten Anordnung. Fig. 1 gibt den optischen Aufbau in schematischer Darstellung. Der Hohlspiegel H_1 bildet den Höchstdruckbogen Q über den Planspiegel P auf den Drehspiegel D (Durchmesser 18 mm, Tourenzahl 412 sec^{-1}) ab. Das vom Drehspiegel reflektierte Strahlenbündel überfährt zunächst die Photozelle FZ , deren Strom die Stoßentladung auslöst, und trifft dann

⁶ BARTELS, H.: Siehe Fußnote 1 auf S. 40.

⁷ BARTELS, H., u. R. BEUCHELT: Z. Physik (erscheint demnächst).

den Hohlspiegel H_2 , der ein Bild des Drehspiegels und damit der Bogensäule auf den Spektrographenspalt entwirft⁸. Die Rechteckblenden S_1 und S_2 sind so in den Strahlengang eingeschaltet, daß das Bild von S_1 bei entsprechender Spiegelstellung gerade die Blende S_2 deckt. Das Bild der Säule auf dem Spektrographenspalt erhält nur Licht, solange das Bild der Blende S_1 die Blende S_2 überwandert. Diese Aufblendung läßt sich durch Verschieben der Photozelle auf eine beliebig wählbare Phase der Stoßentladung einstellen. Die Aufnahme eines

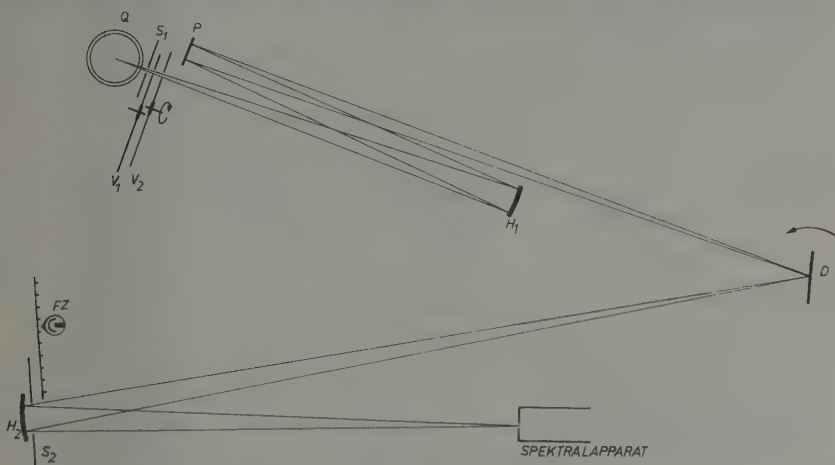


Fig. 1. Schema der Drehspiegelanordnung

Spektrums erforderte stets eine Folge vieler Belichtungen. Vorversuche hatten ergeben, daß die HBO 200 vier Stöße pro Sekunde ohne wesentliche Beeinträchtigung der Lebensdauer verträgt. Um diese Zündfolge festzulegen und gleichzeitig zu verhindern, daß das Licht der stationären Entladung während der stoßfreien Umläufe störend auf die Platte einwirkt, wurden zwei mit Ausschnitten versehene rotierende Verschlußscheiben V_1 und V_2 in den Strahlengang eingeschaltet. Drehzahlen und Ausschnitte waren so bemessen, daß der Strahlengang viermal in der Sekunde für eine ganze Spiegeldrehung freigegeben wurde.

Fig. 2 gibt das Schaltschema für den Stoßkreis. Der Kondensator C (Kapazität $1 \mu\text{F}$) wurde mit einem Hochspannungsgleichrichter auf die Stoßspannung (zwischen 300 V und 1200 V) aufgeladen und durch Zündung des Thyratrons Th über die stationär brennende Lampe Q

⁸ Der Strahlengang für die Hohlspiegelabbildungen war nach M. CZERNY und A.F. TURNER [Z. Physik **61**, 792 (1930)] so gestaltet, daß sich die Abbildungsfehler zum Teil kompensierten.

entladen*. Wie bereits oben vermerkt, wurde diese Zündung ausgelöst, wenn das am Drehspiegel reflektierte Lichtbündel der HBO 200 die Photozelle FZ traf: Dem Gitter des Thyratrons wurde ein positiver Impuls zugeführt, der von dem Spannungsstoß am Arbeitswiderstand der Photozelle über einen Verstärker erzeugt wurde. Eine geeignete Verdrosselung sorgte dafür, daß die Stoßentladung im Stoßkreis verblieb.

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wurde die spektrale Strahldichtevertelung stets nur für den Zeitpunkt gemessen, in dem die Strahldichte ihr Maximum durchlief. Vor der Messung wurde die Aufblendung des Strahlengangs auf diesen Zeitpunkt eingestellt. Dazu

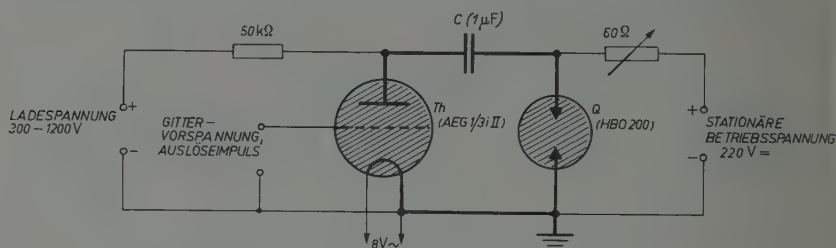


Fig. 2. Schema des Stoßkreises

dienten Aufnahmereien, bei denen unter Festhalten aller Apparate- und Aufnahmeparameter die Stellung der Photozelle variiert und diese endgültig in die Stellung gebracht wurde, die der stärksten Platten-schwarzung entspricht.

Da die Drehspiegelanordnung eine merkliche Erhöhung der Drehzahl nicht zuließ, war das zeitliche Auflösungsvermögen durch die Breite der Blenden S_1 und S_2 begrenzt**. Es sei Δt das Zeitelement, in dem ein Bildpunkt von S_1 die Blende S_2 überquert, und t die Zeit, zu der sich das Bild S_1 und die Blende S_2 gerade überdecken. Dann öffnet sich der Strahlengang zur Zeit $t - \Delta t$. Die Öffnung wächst linear bis zur Zeit t auf die volle Blende S_2 , fällt dann ebenso ab und schließt sich wieder zur Zeit $t + \Delta t$. In die Strahldichtemessung gehen also alle Phasen ein, die die Strahldichte in der Zeit von $t - \Delta t$ bis $t + \Delta t$ durchläuft. Wenn man wie hier in der gleichen Apparatur die Stoßentladung mit dem Stationärbogen vergleicht, mißt man einen Strahldichtemittelwert über das Zeitelement $2\Delta t$, bei dem die jeweilige Öffnung des Strahlenganges als Gewicht eingeht. Wie sich diese Begrenzung

* Die Stoßentladung war der stationären Entladung entgegengerichtet, weil im anderen Fall, wie bereits EULER feststellte, die Zündfähigkeit der HBO 200 sehr schnell verloren ging.

** Die Öffnung der Blenden bestimmte auch die Öffnung des Strahlenganges und damit die Intensität des Bogenbildes auf dem Spalt, war also durch die Forderung ausreichender Intensität an eine untere Grenze gebunden.

des zeitlichen Auflösungsvermögens auf die Strahldichtemessung auswirkt, sei weiter unten im Verein mit anderen Fragen behandelt, die mit dem zeitlichen Ablauf des Stoßvorgangs in Zusammenhang stehen.

§ 3. Der zeitliche Verlauf von Spannung, Strom und Strahldichte

Der zeitliche Ablauf von Spannung an der Lampe, Strom und Strahldichte soll hier nicht im einzelnen behandelt werden. Er sei hier nur in einer allgemeineren Form herangezogen, um den Zeitpunkt der Strahldichtemessung physikalisch in den Ablauf des Geschehens einzuordnen. Darüber hinaus bedarf es, wie schon am Ende des letzten Paragraphen deutlich wurde, der Klärung einiger meßtechnischer Fragen, die mit dem zeitlichen Verlauf der Strahldichte zusammenhängen.

Wir orientieren uns an einem typischen Beispiel aus einer Arbeit von H. WEICHART⁹, der in einem anderen Zusammenhang den Ablauf der

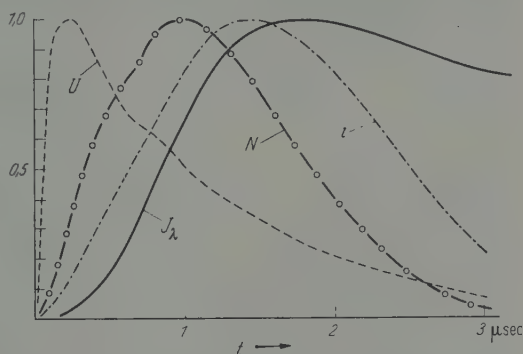


Fig. 3. Zeitlicher Verlauf von Lampenspannung U (---), Strom i (- · - · -), Leistung N (· · · · ·) und Strahldichte I_λ (—); alle Größen in relativem Maß, Strahldichte gemessen auf $\lambda = 4750 \text{ \AA}$

Stoßentladung sehr eingehend untersucht hat. Fig. 3 zeigt für eine Stoßspannung von 1000 V den zeitlichen Verlauf von Spannung, Strom und Leistung, sowie der Strahldichte für eine Wellenlänge des kontinuierlichen Grundes (4750 \AA) — alle Größen in relativem Maß. Dabei zeigt sich, daß die Strahldichte ihr Maximum erst erreicht, wenn die Leistung schon wieder stark abgesunken ist, und daß die Strahldichte nach Erreichen des Maximalwertes im Verhältnis zum Anstieg sehr viel langsamer abklingt. Der Verlauf der Strahldichte während der Leistungsaufnahme entspricht somit viel weniger dem Verlauf der Leistung, als vielmehr dem Verlauf der jeweils aufgenommenen Energie. Es liegt deshalb nahe, die Kennzeichnung des Vorganges an einem Grenzfall zu orientieren, nämlich der Aufteilung in eine praktisch verlustfreie Aufnahme der gesamten Energie und einer danach einsetzenden außerordentlich langsamen Abgabe durch Strahlung, Wärmeleitung usw. Das Strahldichtemaximum würde dann erst durchlaufen, wenn die aufgenommene Leistung verschwindend klein geworden ist. Von diesem Grenzfall aus gesehen schiebt sich, wenn merklichere Verluste während

⁹ WEICHART, H.: Diss. Hannover 1957.

der Leistungsaufnahme auftreten, das Strahldichtemaximum soweit in den Leistungsabfall hinein, daß sich in der Umgebung des Strahldichtemaximums Leistungsaufnahme und Leistungsabnahme etwa ausgleichen. Sicher schematisiert diese Darstellung den Vorgang in sehr grober Weise. Aber sie genügt einstweilen, um die Beziehungen zwischen Stoßentladung und Strahldichteablauf annähernd zu charakterisieren.

Der zeitliche Verlauf der Strahldichte, wie er sich in Fig. 3 darstellt, wurde hinter einem Monochromator mit Sekundärelektronen-Vervielfacher und Oszillograph aufgenommen. An ihm lassen sich die Ver-

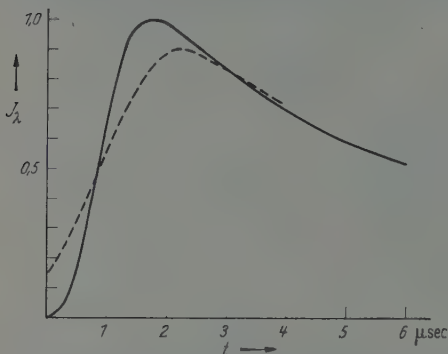


Fig. 4. Zeitlicher Ablauf der Strahldichte I_λ . — Oszillographisch gemessen, ---- verzerrt durch die Drehspiegelapparatur (aufgenommen für $\lambda = 4750 \text{ \AA}$, Stoßspannung 1000 V, Strahldichte in relativem Maß)

zerrungen, die durch das begrenzte Auflösungsvermögen der Spiegelapparatur entstehen, sehr leicht errechnen: Man hat für jeden Zeitpunkt die Strahldichtewerte des Intervalles von $t - \Delta t$ bis $t + \Delta t$ nach Maßgabe der beiderseits linear abfallenden Gewichtsverteilung zu mitteln. Für die Aufnahmen im Sichtbaren legte die Blendenöffnung das Zeitelement Δt auf $1,7 \mu\text{sec}$ fest. Fig. 4 zeigt neben einer oszillographisch gemessenen die daraus durch Mittelbildung errechnete Kurve. Wie nicht anders

zu erwarten, wird der steile Anstieg stark verzerrt. Außerdem verschiebt sich das Maximum um etwa $0,4$ bis $0,5 \mu\text{sec}$. Da die Aufblendung mit der Photozelle nach der verzerrten Kurve eingestellt wird, verschiebt sich der eingestellte Zeitpunkt in der gleichen Weise. Für diesen durch das Maximum der verzerrten Kurve festgelegten Zeitpunkt ist ein Unterschied zwischen beiden Kurven nur für die höheren Stoßspannungen festzustellen. Er beträgt 3 bis 5% und wurde bei der Auswertung berücksichtigt. Das begrenzte Auflösungsvermögen der Drehspiegelanordnung wirkte sich also im wesentlichen nur dadurch aus, daß die Strahldichte nicht genau im Maximum, sondern zu einem etwas späteren Zeitpunkt gemessen wurde. Diese Verschiebung ist für die Zielsetzung der Untersuchung ganz irrelevant. Denn die Stoßentladung dient hier nur zur Erzeugung hoher Temperaturen, die ihrerseits aus dem Spektrum ohne Bezugnahme auf den Entladungsvorgang bestimmt werden und ist, wie schon oben betont wurde, keineswegs selbst Objekt der Untersuchung.

Bei den Messungen im UV war die zeitliche Auflösung mit $\Delta t = 1,2 \mu\text{sec}$ wesentlich besser und die Korrekturen entsprechend kleiner,

so daß sie nirgends berücksichtigt wurden. Infolge der besseren Auflösung schob sich der Zeitpunkt der Messung etwas näher an das wahre Maximum heran.

§ 4. Die Strahldichtemessungen

Die spektroskopischen Messungen beschränkten sich auf den Bereich zwischen 6500 \AA und 3000 \AA . Im Sichtbaren (6500 bis 4000 \AA) diente dazu ein Zeisscher Drei-Prismen-Apparat nach FÖRSTERLING (Kamera 32 cm), im UV ein Fuess-Spektrograph Type 110c. Die Bogensäule wurde etwa zweifach vergrößert so auf den Spalt abgebildet, daß sich die Säulenachse mit dem Spalt deckte und die Mitte zwischen beiden Elektroden auf der Spaltmitte lag, an deren Ort auch stets die Photometerkurven im Spektrogramm aufgenommen wurden. Gemessen wurde also in allen Fällen auf einem Beobachtungsstrahl, der die Mitte der Bogenachse senkrecht durchschneidet.

Die Strahldichten wurden an der bekannten Strahldichte im positiven Krater eines Graphitkohlebogens gemessen. Im Normalbogen diente als Anode ein Reinstgraphitstift Ringsdorff Spektral I $5 \text{ mm } \varnothing$ und als Kathodenstift Ringsdorff Spektral II $4 \text{ mm } \varnothing$ ¹⁰. Die wahre Temperatur des Kraters wurde nach MAC-PHERSON¹¹ und anderen¹² zu $T = 3995^\circ \text{ K}$ angenommen. Dagegen wurde das relative Emissionsvermögen nicht wie bei MAC-PHERSON unabhängig von der Wellenlänge gleich $0,77$ gesetzt, sondern es wurden die von EULER¹³ gemessenen Werte benutzt, die von $0,76$ bei $0,8 \mu$ auf $0,715$ bei $0,3 \mu$ absinken.

Der Vergleich zwischen dem Kohlebogen und den Stoßentladungen wurde in zwei Stufen durchgeführt: Zunächst wurde die Strahldichteverteilung im Spektrum der unter normalen Bedingungen (200 W) stationär betriebenen Lampe am Kohlebogen normal gemessen. Dabei wurden die Verluste am Quarzkolben ausgeschaltet, nachdem die Durchlässigkeit der Quarzkolbenwand und deren spektrale Abhängigkeit gesondert gemessen war. Auf der ersten Stufe ergab sich also die Strahldichte, die unmittelbar aus der nackten stationären Bogensäule emittiert wird. Auf der zweiten Stufe wurde dann die Strahldichte der Stoßentladungen mit der Strahldichte der stationären Entladung verglichen. Hierbei fielen die Verluste an der Quarzkolbenwand heraus,

¹⁰ Bei den entsprechenden Angaben in der Arbeit von W. GÖING, H. MEIER und H. MEINEN [Z. Physik **140**, 376 (1955)] hat sich durch Versetzung eines Anmerkungszeichens ein störender Fehler eingeschlichen: Anmerkung † dort auf S. 379 bezieht sich auf den Kathodenstift und nicht, wie nach der falschen Stellung des Zeichens anzunehmen ist, auf den Anodenstift, für den stets Spektral I benutzt wurde. Siehe auch Berichtigung Z. Physik **141**, 659 (1955).

¹¹ MAC-PHERSON, H. G.: J. Opt. Soc. Amer. **30**, 189 (1940).

¹² Eine Zusammenfassung und eingehende Diskussion aller Arbeiten bei EULER, J.: Ann. Physik (6) **14**, 145 (1954).

¹³ EULER, J.: Ann. Physik (6) **11**, 203 (1953).

weil sie auf Stationär- und Stoßspektrum in gleicher Weise einwirkten. Aus der Kombination der Messungen auf beiden Stufen* ergab sich die Strahldichtevertellung, die der nackte Stoßbogen emittiert. Zum Teil wurden auch die Messungen der zweiten Stufe aufgeteilt, indem zunächst die Strahldichten des 500 V-Stoßes gegen den stationären Bogen und dann erst in getrennten Aufnahmen die Stoßbögen anderer Spannungen gegen den 500 V-Stoß gemessen wurden.

Den Stoßbogen nicht unmittelbar am Kohlebogennormal zu messen, erwies sich schon deshalb als zweckmäßig, weil die Durchlässigkeit der Quarzkolben im Laufe der Zeit merklich kleiner wurde. Hätte man alle Messungen unmittelbar an den Kohlebogen angeschlossen, hätte sich die Zahl der erforderlichen Durchlässigkeitsmessungen sehr vermehrt. Außerdem wäre bei den Drehspiegelaufnahmen wegen der zum Teil ziemlich langen Aufnahmezeiten die Wartung des Kohlebogens (z.B. Nachjustierung wegen Abbrand usw.) außerordentlich störend geworden. Auch für den Vergleich Stationärbogen-Stoßbogen waren zum Teil recht lange Belichtungszeiten erforderlich. Die Unterteilung der Messung auf der zweiten Stufe beschränkte die langen Belichtungszeiten auf die Strahldichtemessungen des 500 V-Stoßes.

Die Aufteilung des Vergleichs Kohlebogen-Stoßbogen setzt allerdings voraus, daß sich die Strahldichte der stationären Säule im Laufe der Zeit trotz Stoßbetrieb nicht ändert. Daß diese Voraussetzung erfüllt war, zeigten später wiederholte Messungen der Stationärstrahldichte. Weiter muß gefordert werden, daß sich die Durchlässigkeit während der Durchführung einer Vergleichsmessung — also während der Aufnahme einer Platte — nicht wesentlich ändert. Die Erfüllung dieser Forderung wurde durch Kontrollaufnahmen überprüft.

Die Strahldichtevertellung im Spektrum der stationären HBO 200, wie sie sich bei diesen Messungen ergaben, ist bereits von GÖING, MEIER und MEINEN publiziert¹⁴. Bei dem Vergleich zwischen Stationär- und Stoßbogen wurden im wesentlichen die gleichen Methoden angewandt, die schon dort im einzelnen behandelt sind (Aufnahmen der Spektren mit identischen Anordnungen und gleicher Belichtungszeit, meßbare Schwächung mit vorher geeichten Quarz-Rhodium-Filtern). Es bedarf hier nur einiger Ergänzungen, die sich aus den besonderen Verhältnissen ergaben.

Bei der Messung der Stoßstrahldichten wurden die Intensitätsmarken stets mit dem 500 V-Stoß gedruckt. Für die Bezugsstrahldichten im Stationärspektrum kamen nur die Bereiche zwischen den starken Linien in Frage, in denen sich die Strahldichten und damit

* Dabei wurden nur Werte zugrunde gelegt, die auf beiden Stufen am gleichen Lampenexemplar gemessen waren.

¹⁴ GÖING, W., H. MEIER u. H. MEINEN: Siehe Fußnote 5 auf S. 41.

auch die Schwärzungen nicht zu stark mit der Wellenlänge ändern. Denn in den Flanken der breiten Linienkonturen steigt im Stationärspektrum die Strahldichte vom kontinuierlichen Grund bis zum Maximum auf das 30fache bis 50fache so steil an, daß in diesen Bereichen die Zuordnung der Schwärzungen zu bestimmten Wellenlängen nicht sehr sicher war. In diesen Bereichen mußten also die Strahldichten der Stoßbögen, deren spektrale Verteilung sehr viel ausgeglichener ist, gegen Stationärstrahldichten *anderer* Wellenlängen gemessen werden. Es wurde in diesen Fällen die unbekannte Strahldichte der Wellenlänge λ an der Bezugsstrahldichte der Wellenlänge λ_0 zunächst so gemessen, als ob auch sie der Wellenlänge λ_0 zugehöre, und dann mit dem Faktor multipliziert, um den sich eine Strahldichte der Wellenlänge λ von der Strahldichte unterscheidet, die auf der Wellenlänge λ_0 die gleiche Schwärzung hervorruft. Zur Ermittlung dieses Korrekturfaktors, auf den nicht nur der spektrale Gang der Plattenempfindlichkeit, sondern auch apparative Größen (Dispersion, Vignettierung im Spektralapparat usw.) Einfluß haben, diente folgendes Verfahren: In den der Linie beiderseits benachbarten Bereichen, in denen ein unmittelbarer Vergleich der Strahldichte auf gleicher Wellenlänge möglich war, wurden für eine Reihe von Wellenlängen aus den Schwärzungskurven (500 V) und den absoluten Strahldichtewerten des 500 V-Stoßes diejenigen Strahldichten bestimmt, die jeweils gleichen Schwärzungen zugeordnet sind. Diese Strahldichten wurden für eine Reihe von Schwärzungen über der Wellenlänge aufgetragen. Die Kurven ließen sich in allen Fällen sehr sicher über die Linienlücke interpolieren, so daß ihnen ohne Schwierigkeiten der gesuchte Korrekturfaktor entnommen werden konnte.

Die Anforderungen an die zeitliche Auflösung und die Unmöglichkeit, den Motor schneller laufen zu lassen, ließen eine Erhöhung der Lichtmenge für die Einzelbelichtung nicht zu. Eine Verdichtung der Stoßfolge war ebenfalls ausgeschlossen. So war die Zeit, die für die Aufnahme eines Spektrums benötigt wurde, ausschließlich durch die Zahl der Einzelbelichtungen bestimmt, die für eine ausreichende Plattenschwärzung erforderlich war. Die Notwendigkeit, alle apparativen Parameter während eines ganzen Aufnahmesatzes konstant zu halten und die Rücksicht auf die Lebensdauer der Lampen zwangen dazu, die für eine Aufnahme notwendige Zahl von Einzelbelichtungen zu begrenzen. Besonders ungünstig lagen die Verhältnisse bei dem Vergleich zwischen Stationär- und Stoßbogen, weil hier das um etwa zwei Größenanordnungen schwächere Kontinuum des Stationärbogens für die Aufnahmedauer maßgebend war und die Stoßentladung ihm durch Filter angepaßt werden mußte. Hier konnten, weil alle anderen Faktoren bereits festgelegt waren, tragbare Aufnahmezeiten nur dadurch

erreicht werden, daß mit breiterem Spalt gearbeitet wurde. Die Spaltöffnung von 0,2 mm war in den zur Messung herangezogenen Teilen des stationären Kontinuums unbedenklich. Daß dadurch auch in den Stoßspektren keine merklichen Fehler entstanden, zeigten Messungen von Stoßspektren gegen den 500 V-Stoß bei 10fach engerem Spalt.

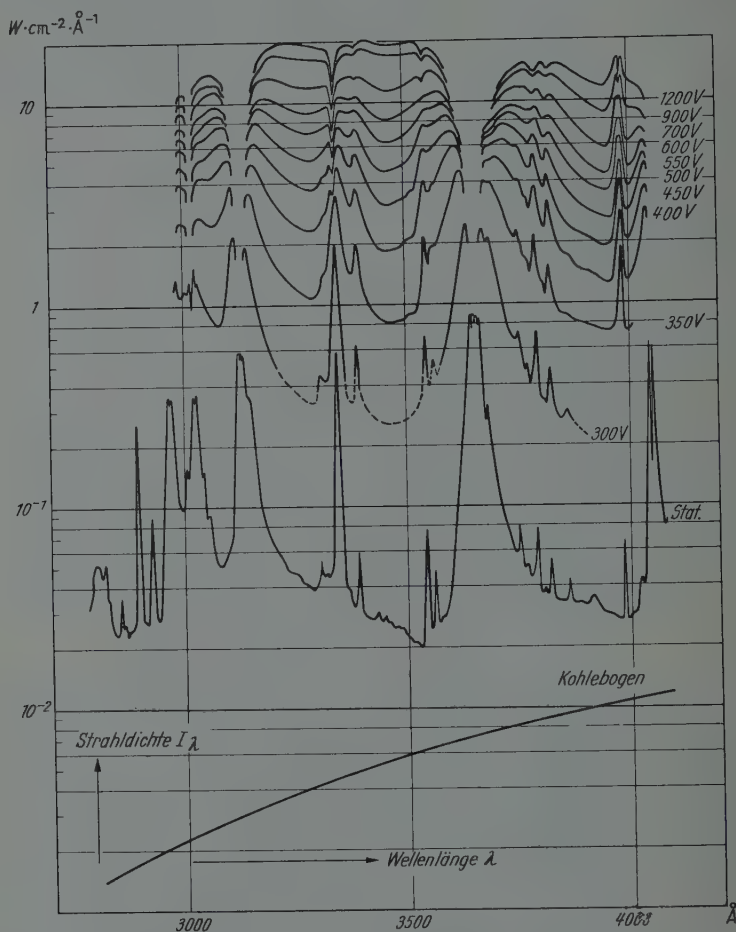


Fig. 5. Strahldichte im Spektrum der Stoßentladungen zwischen 3000 und 4000 \AA

§ 5. Darstellung und Wertung der Meßresultate

Die Aufnahmen, die der Auswertung der Stoßstrahldichten zugrunde lagen, umfaßten jeweils einen der drei Bereiche von 3000 bis 4000 \AA (Bereich I), von 4000 bis 5700 \AA (Bereich II) und von 5500 bis 6500 \AA (Bereich III). Für die beiden Bereiche im Sichtbaren (II und III) wurde

das gleiche Lampenexemplar verwandt. Die Messungen im UV (Bereich I) mußten an einem anderen Exemplar der HBO 200 durchgeführt werden*, weil der Kolben der ersten Lampe nach Durchführung der Messungen im Sichtbaren zu sehr an Durchlässigkeit im UV verloren hatte. Die für die verschiedenen Stoßspannungen gemessenen

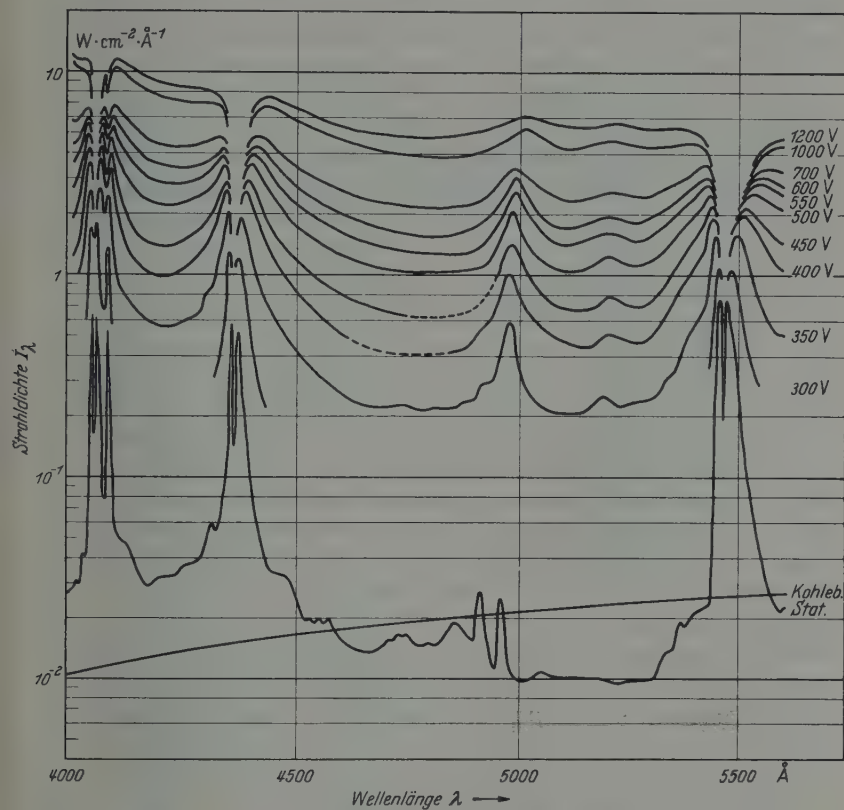


Fig. 6. Strahllichte im Spektrum der Stoßentladungen zwischen 4000 und 5700 Å

Strahllichteverteilungen sind für den ultravioletten Bereich (I) in Fig. 5, für das Sichtbare (II und III) in Fig. 6 bzw. Fig. 7 zusammengestellt**.

In den Bereichen I und II wurde zunächst das Spektrum des 500 V-Stoßes an dem stationären Spektrum und dann in gesonderten

* Bei vergleichender Diskussion muß diesem Umstand Rechnung getragen werden, wenn auch die Erfahrung gezeigt hat, daß der Unterschied zwischen verschiedenen Lampen im allgemeinen nur gering ist.

** Wo in einzelnen Abschnitten Messungen fehlten und die Kurven aus Gründen besserer Übersicht ergänzt wurden, ist der Linienzug gestrichelt.

Aufnahmen die Spektren anderer Stoßspannungen an dem 500 V-Stoß gemessen. Die Messungen für die einzelnen Stoßspannungen wurden bis auf wenige Ausnahmen zwei- bis dreimal durchgeführt und gemittelt. Im Bereich III wurden die Stoßspektren aller Spannungen in einer

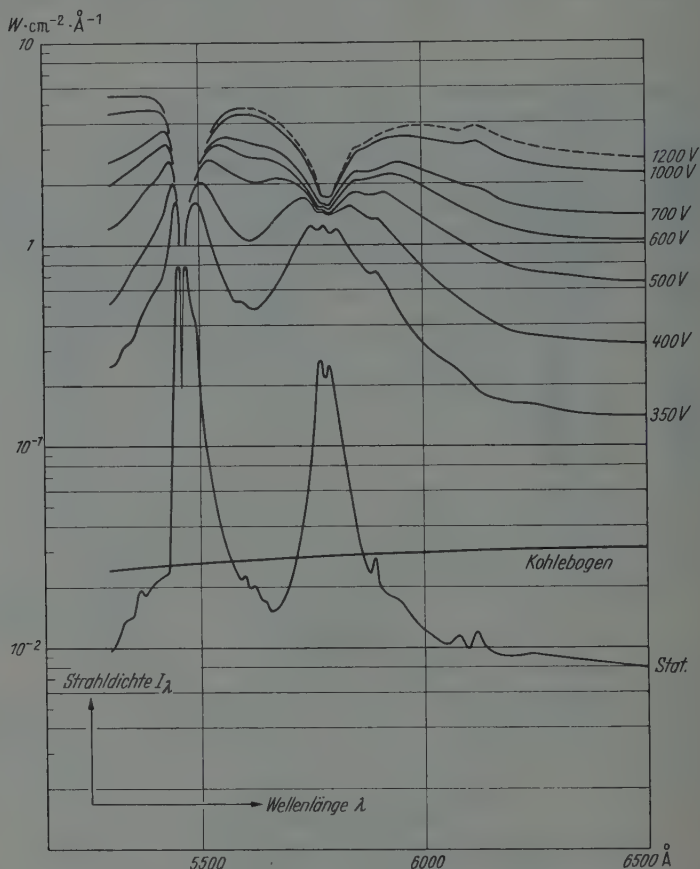


Fig. 7. Strahldichte im Spektrum der Stoßentladungen zwischen 5300 und 6500 \AA

einmaligen Messung direkt mit dem Spektrum der stationären Säule verglichen.

Die Kurven der Fig. 5 bis 7 zeigen deutlich, wie groß die Strahldichtespanne war, die zwischen dem Stationärspektrum und den Stoßspektren überbrückt werden mußte. Denn im Stationärspektrum kamen als Ausgangspunkte für die Messung, wie schon oben begründet wurde, nur die Strahldichten des kontinuierlichen Grundes zwischen den Linien in Frage. Diese aber liegen durchweg um drei Größenordnungen unter

den Strahldichten im Spektrum des 1200 V-Stoßes. Auch bei unmittelbarem Vergleich Stationär—500 V-Stoß waren immer noch zwei Größenordnungen zu überspringen.

Für die Fehlerdiskussion ist zu beachten, daß die Stoßentladung, wie schon oben vermerkt wurde, in dieser Untersuchung nicht mehr ist als ein experimentelles Hilfsmittel: Die Stoßentladung dient nur dazu, im Plasma der HBO 200 eine Reihe von Zuständen wachsender Achsentemperatur zu erzeugen, spielt aber für die Untersuchung dieser Zustände gar keine Rolle. Denn für die Untersuchung sollen diese Plasmazustände ausschließlich durch die von ihnen emittierten Spektren gekennzeichnet sein. Alle Aussagen, auch die als Parameter dieser Zustandsreihe wesentliche Achsentemperatur, sollen den gemessenen Strahldichteverteilungen entnommen werden. Es ist deshalb an die gemessenen Strahldichteverteilungen auch nur die Forderung zu stellen, daß sie sich der Reihe der Strahldichteverteilungen einpassen, die unter diesen Umständen bei steigender Achsentemperatur emittiert werden. Aus dieser Situation ergibt sich z.B., daß ein systematischer Fehler in der Messung der Stoßspannung völlig irrelevant wäre. Es wäre aber auch unerheblich, wenn z.B. die Strahldichteverteilung bei drei voneinander unabhängigen Messungen, die nominell für die gleiche Stoßspannung durchgeführt wurden, nur deshalb voneinander abweichen, weil die wahren Werte für die Stoßspannung kleinen Schwankungen unterworfen waren. Denn auch bei Mittelung dieser drei Meßreihen würde sich bis auf Fehler höherer Ordnung eine Strahldichteverteilung ergeben, die unter den gegebenen Verhältnissen einer bestimmten Stoßspannung und damit einer bestimmten Temperatur entsprechen würde. Allgemeiner ist zu sagen: Von diesem Standpunkt aus sind in allen Fällen, in denen sich kleinere Schwankungen der Aufnahmebedingungen in der Strahldichteverteilung so auswirken wie kleine Schwankungen der Achsentemperatur auf einem Strahl durch die Achse, die Abweichungen der einzelnen Meßreihen kein Kriterium für einen Fehler der gemittelten Kurve. Denn es kommt nach den oben entwickelten Gesichtspunkten nicht darauf an, daß eine Strahldichteverteilung einer bestimmten Stoßspannung zugeordnet wird, sondern nur darauf, daß innerhalb der Reihe der Spektren die relative Strahldichteverteilung den Absolutwerten richtig entspricht. Unter diesen Gesichtspunkten sind nur die Fehler zu werten, die die Strahldichteverhältnisse innerhalb eines Spektrums verschieben. Eine eingehende Diskussion zeigt, daß diese Fehler nicht größer als 10% sind und diesen Betrag auch nur für Strahldichten sehr weit voneinander entfernter Wellenlängen erreichen können. Diese Abschätzung gilt jeweils gesondert für die Messungen im UV (Bereich I) und für die Messungen im Sichtbaren (Bereich II und III), weil die Messungen im UV und im Sichtbaren an verschiedenen

Lampenexemplaren durchgeführt wurden und nicht ohne weiteres miteinander vergleichbar sind*.

Daß die Sachlage mit dieser Abschätzung im wesentlichen richtig wiedergegeben wird, ergibt ein Vergleich mit anderen Messungen der gleichen Stoßstrahldichten, die im hiesigen Institut von WALLOSCHKE lichtelektrisch und später von MEINEN¹⁶ mit einer verbesserten Apparatur photographisch durchgeführt wurden. Die Abweichungen von den hier gemessenen Kurven sind in der Mehrzahl der Fälle nicht größer als 10% und lassen keinen systematischen Zusammenhang mit Stoßspannung und Wellenlänge erkennen. Da es sich hier um Messungen an anderen Lampenexemplaren handelte und bei den lichtelektrischen Messungen auf verschiedenen Wellenlängen nur Einzelwerte gleicher Stoßspannung miteinander verglichen werden konnten, also von vornherein eine etwas größere Streuung zu erwarten war, bestätigt der Vergleich die Fehlerabschätzung für die vorliegende Messung.

§ 6. Charakteristik der Stoßentladungsspektren

Bei der Entwicklung, die die spektrale Strahldichtevertelung mit steigender Stoßspannung durchläuft, fällt nach Fig. 5 bis 7 zunächst zweierlei als besonders kennzeichnend ins Auge: Die starke *Verbreiterung der Umkehrminima* bei den Linien, die schon im Stationärspektrum eine tiefgreifende Selbstumkehr zeigen**, und das *rapide Anwachsen* des kontinuierlichen Grundes zwischen diesen Linien. In den Umkehrkonturen dieser starken Seriengrundglieder vergrößert sich der Kuppenabstand vom Stationärspektrum bis zur höchsten Stoßspannung um etwa eine Größenordnung. Parallel dazu wächst die Strahldichte im Kontinuum zwischen ihnen so, daß die Kuppen sich kaum noch merklich vom Kontinuum abheben, wenn sie nicht schon, wie im UV, völlig im Kontinuum verschwinden.

Mit wachsender Stoßspannung setzt auch in anderen Linien Umkehr ein, zunächst bei den stärkeren, dann auch bei den schwächeren. Die Gruppe 3027 bis 3021 Å ($6^3P_2 - 7^1D_2$, $7^3D_{1,2,3}$) zeigt schon bei 300 V ausgeprägte Umkehr, desgleichen 5790, 5770 Å ($6^1P_1 - 6^1D_2$, $6^3D_{2,1}$) bei 350 V, wie in beiden Fällen aus Fig. 5 bzw. Fig. 7 zu ersehen ist. Es folgen bei etwa 400 V die Linie 3341 Å ($6^3P_2 - 8^3S_1$), bei der man den Einsatz der Umkehr in Fig. 5 auch noch deutlich erkennt, und die Linie 4078 Å ($6^3P_1 - 7^1S_0$), für die alle Einzelheiten aus den Photo-

* Gegenüber den von GÖING, MEIER und MEINEN mitgeteilten Messungen am stationären Bogen der HBO 200 konnte der Fehler dadurch etwas herabgesetzt werden, daß noch weiteres Material zur Auswertung herangezogen wurde. Die Resultate änderten sich jedoch nicht.

** Das sind die Tripletlinien $6^3P_{0,1,2} - 7^3S_1$ (4046, 4358, 5461 Å) sowie die Gruppen $6^3P_2 - 6^1D_2$, $6^3D_{1,2,3}$ (3663 bis 3650 Å) und $6^3P_1 - 6^1D_2$, $6^3D_{1,2}$ (3131 bis 3125 Å).

¹⁶ MEINEN, H.: Diss. Hannover 1953.

meterkurven in Fig. 8 zu entnehmen sind*. Bei den weniger intensiven Linien 3390 Å, 3790 Å, 3820 Å setzt Umkehr erst bei noch höheren Stoßspannungen ein — etwa zwischen 600 V und 700 V — und ist nur schwer zu erkennen. Alle hier aufgezählten Linien haben einen Zug gemeinsam: Nach Ein-

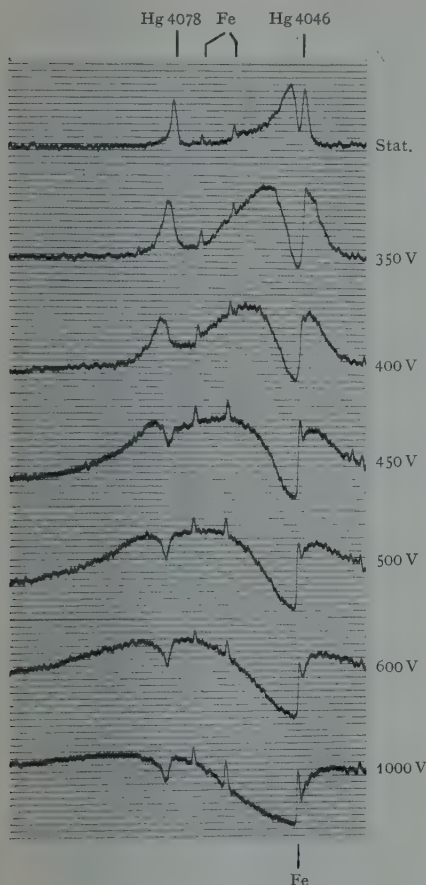


Fig. 8

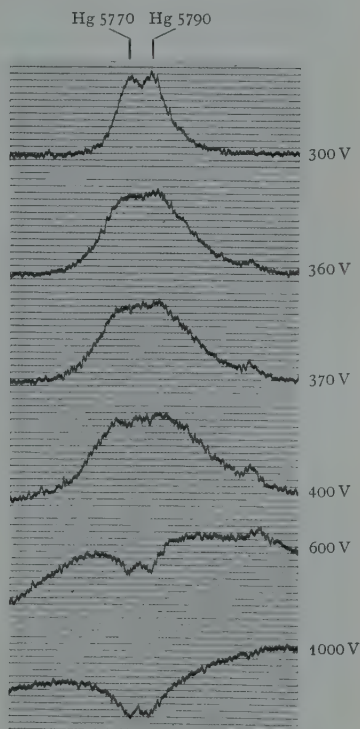


Fig. 9

Fig. 8. Photometerkurven in Umgebung der Linien 4078 Å und 4046 Å

Fig. 9. Der Übergang von Emissionslinien zu Absorptionslinien, demonstriert an 5790 Å und 5770 Å

setzen der Umkehr gleichen sich die Kuppen mit steigender Stoßspannung immer mehr dem kontinuierlichen Grund an, so daß sich die Linien am Ende nur noch als Absorptionslinien im Kontinuum abzeichnen. In dieser Hinsicht bieten sie im kleinen das gleiche Bild

* Für die Überlassung der Photometerkurven in Fig. 8 bis 11 danke ich Herrn Dr. MEINEN. Sie entstammen Aufnahmen, die mit gleicher Apparatur speziell zur Demonstration der Linienwandlung gemacht wurden.

wie die starken Seriengrundglieder, von denen schon oben die Rede war. Wenn sich die Kuppen der starken Linien nicht mehr merklich vom Kontinuum abheben, ist auch *bei allen anderen Linien, die oben aufgezählt wurden*, die Umwandlung in eine reine Absorptionslinie zum Abschluß gekommen. In manchen Fällen vollzieht sie sich schon bei wesentlich kleineren Stoßspannungen wie z.B. bei 4078 Å. Fig. 9 zeigt Ausschnitte aus Photometerkurven, die das Verhalten der vorstehend besprochenen Linien an 5790 Å, 5770 Å noch einmal demonstrieren. Eine Reihe schwacher Linien, die sich dem Kontinuum im Stationärspektrum und bei kleinen Stoßspannungen als Emissionslinien überlagern, erscheinen bei den höchsten Stoßspannungen in eben noch feststellbarer Andeutung als Absorptionslinien, während sich die Umkehrung der Wahrnehmung entzieht.

Neben diesem Linientypus gibt es eine Reihe von Linien, die mit wachsender Stoßspannung endgültig verschwinden. Das zeigt sich am augenfälligsten an der Hg I-Linie 4916 Å ($6^1P_1 - 8^1S_0$), der bei weitem stärksten dieser Linien. In Fig. 10, die eine Folge von Photometerkurven mit 4916 Å und der starken Hg II-Linie 4961 Å zeigt, ist 4916 Å nur noch bis 400 V deutlich festzustellen, fehlt aber mit Sicherheit von 700 V ab völlig, tritt also auch als Absorptionslinie nicht wieder in Erscheinung. Das wird hier besonders deutlich, weil die Stoßspannungen über den bei der Strahldichtemessung gezogenen Rahmen hinaus bis 1500 V steigen. Gleiches Verhalten konnte mit ausreichender Sicherheit nur noch bei einigen weit schwächeren Linien festgestellt werden. So tritt 3050 Å (Hg I, $6^3P_2 - 8^3P_2$) überhaupt nur im Stationärspektrum auf; die Linien 5365 Å und 4313 Å (Hg I, $6^1P_1 - 5^3F_2$) fehlen jedenfalls ab 500 V, und die Linie 3861 Å fällt sicher ab 700 V aus. Ebenso verschwinden alle von RÖSSLER¹⁷ als „Strukturen“ beschriebenen Gebilde mit Sicherheit bei größeren Stoßspannungen im glatten Verlauf des Kontinuums.

Eine Sonderstellung nehmen die Linien 3984 Å und 4961 Å sowie die Linie bei 5200 Å ein. Sie sind alle drei dem Hg II zugehörig und zeigen ein von allen anderen Linien abweichendes Verhalten insofern, als sie den kontinuierlichen Grund auch noch bei der höchsten Stoßspannung merklich überragen. In der Linie 3984 Å setzt bei etwa 600 V Umkehr ein, wie die Photometerkurven in Fig. 11 zeigen, bei den anderen Linien ist trotz deutlicher Zeichen von Absorption keine Umkehr festzustellen*.

Die meisten Linien zeigen eine mit der Stoßspannung zunehmende Rotverschiebung. Sie wirkt sich am stärksten an 4961 Å aus, wo sie,

* Auch die Hg II-Linie 5888 Å scheint gleiches Verhalten zu zeigen, das aber infolge der starken Verbreiterung und des Strahldichtegangs im unterlagerten Kontinuum weniger augenfällig wird.

¹⁷ RÖSSLER, F.: Z. Physik **133**, 80 (1952).

wie die gemessenen Strahldichteverteilungen zeigen, bei 1200 V auf 60 Å angewachsen ist. Die Verschiebungen, die an anderen Linien festgestellt wurden, sind zum Teil wesentlich kleiner. Bei einer ganzen

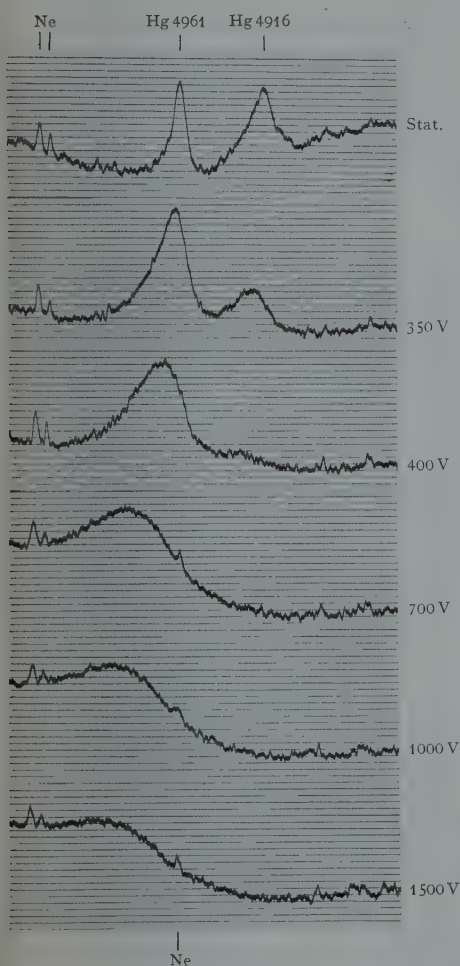


Fig. 10.

Fig. 10. Das Verschwinden der Hg I-Linie 4916 Å und die Entwicklung der Hg II-Linie 4961 Å

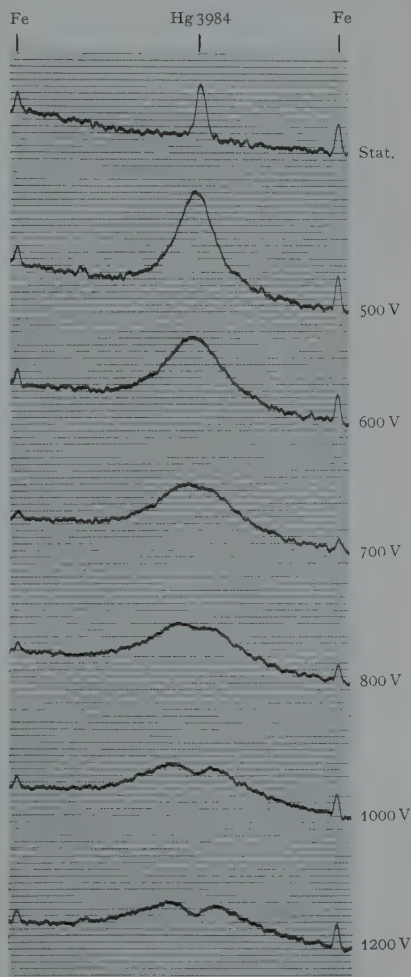


Fig. 11.

Fig. 11. Die Selbstumkehr der Hg II-Linie 3983 Å

Reihe der bereits oben aufgezählten Linien kombiniert sich die Selbstumkehr mit einer Rotverschiebung. In diesen Fällen bildet sich das Umkehrminimum etwa auf der Wellenlänge aus, die der Linie im

Stationärspektrum entspricht, also an der kurzwelligen Flanke der verschobenen Linie wie z.B. an 3341 \AA (Fig. 5) und an 4078 \AA (Fig. 8). Zur Kennzeichnung der Situation bietet sich ein naheliegendes, aber auch sehr grobes Bild: Die im heißen Kern emittierte Linie tritt infolge der Verschiebung aus dem Absorptionsbereich der in den äußeren Schichten unverschobenen Linie seitlich heraus. Selbstumkehr an verschobenen Linien liefert also stets sehr asymmetrische Bilder. Die kurzwellige Kuppe ist erheblich niedriger als die langwellige und verschwindet auch eher im Kontinuum. Dadurch entsteht dann im spektralen Bild der keineswegs zutreffende Eindruck, daß neben der unverschobenen Absorptionslinie eine zwar verschobene, aber im übrigen ungestörte Emissionslinie liegt.

§ 7. Temperaturmessungen

Eine einheitliche Deutung aller an diesen Spektren beobachteten Erscheinungsformen soll, wie bereits in der Einleitung angedeutet wurde, demnächst in einer gesonderten Untersuchung gegeben werden, weil sie allgemeineren Gesichtspunkten unterstellt werden soll und damit über den Rahmen dieser Arbeit hinausgeht. Hier soll nur der Versuch gemacht werden, aus dem vorliegenden experimentellen Material Angaben über die Temperaturen zu gewinnen, die in den Stoßentladungssäulen herrschen. Die beabsichtigte Analyse der Strahldichteverteilungen bedarf zwar keiner genauen Kenntnis der Temperaturen, wird aber sicherer und aufschlußreicher, wenn sich der Bereich festlegen läßt, den die Temperatur der Entladungssäule mit wachsender Stoßspannung durchläuft.

Die Temperaturen werden nach einer von BARTELS¹⁸ entwickelten Methode an Linien mit Selbstumkehr bestimmt. Sie ergeben sich aus den Strahldichten in den Umkehrkuppen, d.h. den Maxima, die das Umkehrminimum flankieren¹⁹. Die Methode wurde bereits von GÖING²⁰ angewandt, um die Achsentemperatur und die Temperaturverteilung im Bogen der HBO 200 bei stationärem Betrieb zu messen. In der einfachen Form, in der sie bisher entwickelt wurde und in der sie auch GÖING benutzte — Messung an Bogenlinien, Vernachlässigung der erzwungenen Übergänge und der Ionisation — wird ihrer Anwendung eine Grenze gesetzt, die BARTELS zunächst nach überschläglicher Rechnung bei 12000° K annahm. Genauere theoretische Untersuchungen haben inzwischen gezeigt, daß an Quecksilberhöchstdruckbögen in

¹⁸ BARTELS, H.: Z. Physik **128**, 546 (1950).

¹⁹ Die Strahldichte in diesen Maxima sei weiterhin wie bei BARTELS als Kuppenstrahldichte bezeichnet.

²⁰ GÖING, W.: Z. Physik **131**, 603 (1952).

gleicher Weise bis etwa 14000°K verfahren werden darf. Das entspricht hier, wie sich zeigen wird, den Stoßspannungen bis 550 V. Zur Messung werden wie schon bei GÖING die Linien des Triplets $6^3P_{0,1,2} - 7^3S_1$ (4046, 4358, 5461 Å) herangezogen, weil bei ihnen ein merklicher Einfluß der Linienform auf das Resultat nicht zu erwarten ist*. Bei den Stoßentladungen höherer Spannung können Temperaturen nur noch an der Hg II-Linie 3984 gemessen werden, die ab 600 V in Umkehr erscheint. Temperaturbestimmungen an Funkenlinien erfordern eine Ausweitung der methodischen Grundlagen. Sie werden demnächst im Zusammenhang mit Messungen an Stoßentladungen gleicher Art bis zu weit höheren Spannungen behandelt²¹. Da zunächst nur ein Überblick über die Temperaturen gegeben werden soll, die in den Stoßentladungssäulen auftreten, genügen hier über die an den Funkenlinien gemessenen Temperaturen einige vorläufige Angaben zur Orientierung.

Wegen der Durchführung der Temperaturberechnung im allgemeinen sei auf die Arbeiten von BARTELS verwiesen. Die zur Berechnung aus den oben genannten Triplettlinien notwendigen Daten sind bei GÖING²² zusammengestellt. Hier seien lediglich einige Fragen behandelt, die sich speziell aus der Anwendung auf die vorliegenden Strahldichtemessungen ergeben.

Die Methode setzt, wenn man ihre Möglichkeiten voll ausschöpfen will, voraus, daß nicht nur wie hier Messungen auf dem Strahl durch die Bogenachse vorliegen, sondern daß die spektrale Strahldichteverteilung auch auf Strahlen mit wachsendem Achsenabstand gemessen wurden. Sie liefert dann zunächst auf jedem einzelnen dieser Strahlen unabhängig von den anderen einen ersten Näherungswert für die Maximaltemperatur auf eben diesem Strahl und damit auch eine erste Näherung für den radialen Temperaturabfall im Ganzen**. Von dieser ersten Näherung ausgehend, errechnet man die endgültigen Werte für die Achsentemperatur und den radialen Temperaturverlauf aus den Kuppenstrahldichten durch ein Iterationsverfahren. Da hier die Strahldichte nur auf einem Strahl durch die Achse gemessen wurde, so folgt, daß sich auch nur Aussagen über die Temperatur in der Entladungsachse machen lassen und daß sich diese Aussagen auf die Werte der ersten Näherung beschränken müssen.

Es ergibt sich damit die Frage, inwieweit diese erste Näherung auch unter den vorliegenden Verhältnissen noch brauchbare Werte liefert. Der Berechnung dieser Näherungswerte wird zugrunde gelegt,

1. daß sich die Temperaturverteilung auf dem Beobachtungsstrahl (hier also dem Strahl durch die Achse) in dem Bereich, der merklich zur Strahldichte beiträgt, durch eine Parabel darstellen läßt;

* Merklichen Einfluß auf die Temperaturbestimmung gewinnt die Linienform nur, wenn sie innerhalb der Säule örtlich sehr stark variiert. Das kann der Fall sein, wenn im Bogenkern starke Verschiebungen stattfinden, oder wenn Elektronenstoß wesentlich an der Linienverbreiterung beteiligt ist. Dann sind Korrekturen nötig, die Kenntnis der Linienform voraussetzen. Unter Linienform sei hier die Frequenzabhängigkeit des auf den absorbierenden Einzelzustand bezogenen Absorptionskoeffizienten verstanden.

** Weil für die Säule in einer zur Achse senkrechten Ebene radiale Symmetrie angenommen werden darf.

²¹ MEINEN, H.: Z. Physik (erscheint demnächst).

²² GÖING, W: Siehe Fußnote 20 auf S. 58.

2. daß der Ionisierungsgrad überall in der Säule klein gegen 1 ist;
3. daß erzwungene Übergänge keinen wesentlichen Einfluß auf die Strahldichte haben.

Bei den oben zitierten Temperaturmessungen an der stationär betriebenen HBO 200 waren alle drei Annahmen ausreichend erfüllt. Bei den hier vorliegenden Stoßentladungen ist die ausreichende Erfüllung der Annahmen 1. und 3. zum mindesten fraglich und ist die Annahme 2. sicher nicht erfüllt. Es bedarf also der Rechtfertigung, wenn die Temperaturen trotzdem nach dem einfachen Näherungsverfahren bestimmt werden.

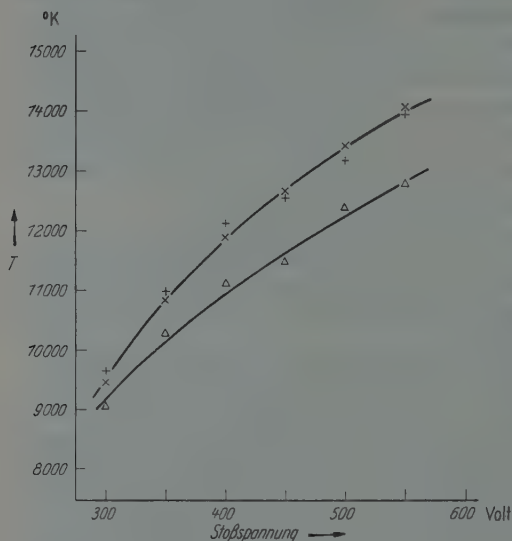


Fig. 12. Die Temperatur in der Achse der Entladung.
 + Gemessen an 4046 Å, Δ gemessen an 4358 Å, × gemessen an 5461 Å

Quecksilberhöchstdruckbogen auf die Kuppenstrahldichten von Bogenlinien und damit auf die Temperaturbestimmung an diesen Bogenlinien hat. Dabei ergab sich, daß der Einfluß der einzelnen Effekte auf die aus den Kuppenstrahldichten errechneten Temperaturwerte etwa ab 10000° merklich wird, daß sie sich aber entgegengesetzt auswirken und somit zu einem erheblichen Teil aufheben. Deshalb ergeben sich auch bei Vernachlässigung *beider* Effekte bis 14000° nur Fehler, die selbst im ungünstigsten Fall 300° nicht überschreiten und hier noch in Kauf genommen werden können. Über 14000° hinaus wird der Einfluß der Ionisation auf die Berechnung der Temperatur sehr schnell größer und setzt dann auch den Messungen an Bogenlinien eine Grenze. Messungen an Funkenlinien sind bis zu wesentlich höheren Temperaturen möglich.

In Fig. 12 sind für jede der Linien 4046 Å, 4358 Å und 5461 Å die jeweils an ihr gemessenen Temperaturwerte über den Stoßspannungen aufgetragen. Die an 4046 Å und 5461 Å gemessenen Temperaturen stimmen sehr gut miteinander überein. Sie steigen von 9500° K für die Stoßspannung 300 V auf 14000° K für die Stoßspannung 550 V. Die Messungen an 4358 Å zeigen offenkundig systematische Abweichungen,

verfahren bestimmt werden. Sie kann hier vorläufig nur durch Berufung auf zwar abgeschlossene, aber noch nicht publizierte Untersuchungen gegeben werden:

Zu 1. Temperaturmessungen an Stoßentladungen ganz gleicher Art, die inzwischen in anderem Zusammenhang von MEINER durchgeführt wurden und bei denen die Strahldichte auf parallelen Strahlen über die ganze Bogenbreite hinweg gemessen wurde, zeigten, daß Annahme 1. auf einem Strahl durch die Achse bei allen hier vorliegenden Stoßentladungen ausreichend erfüllt ist.

Zu 2. und 3. Im Zuge einer allgemeineren theoretischen Untersuchung wurde insbesondere auch der Einfluß berechnet, den die Ionisation und die erzwungene Emission im

die von 5 % bei 300 V auf 9 % bei 550 V wachsen. Die Kuppenstrahl-dichten müßten um 12 % bis 20 % größer sein, um eine den beiden anderen Linien entsprechende Temperatur zu ergeben. Es ist nach der Fehlerdiskussion ganz unwahrscheinlich, daß diesen Abweichungen ein systematischer Fehler zugrunde liegt. Man darf also vermuten, daß das Verhältnis, in dem die beiden Linienterme besetzt sind, nicht ganz dem Temperaturgleichgewicht entspricht. Eine Diskussion dieser Abweichungen kann aber zu sicheren Resultaten erst führen, wenn Messungen auf wesentlich breiterer Basis vorliegen, und sei deshalb bis dahin zurückgestellt. Solange es sich nur darum handelt, den Bereich festzulegen, den die Säulentemperaturen bei steigender Stoßspannung durchlaufen, haben diese Abweichungen keine entscheidende Bedeutung.

Temperaturbestimmungen an den Bogenlinien im UV sind dadurch erschwert, daß in allen Fällen der Einfluß von Linienverschiebungen bzw. Elektronenstoßverbreiterung zu Korrekturen zwingt, die sich noch nicht ganz sichern lassen. Eine vorläufige Berechnung zeigt, daß die an diesen Linien gemessenen Temperaturen jedenfalls den gleichen Bereich durchlaufen.

Wesentlich günstiger liegen die Bedingungen für Messungen an der Hg II-Linie 3984 Å. Hier zeigen Messungen, die inzwischen von MEINEN durchgeführt wurden, daß sich die Temperaturen den hier an 4046 Å und 5461 Å gemessenen Werten sehr gut anschließen und bei 1200 V Stoßspannung auf 20000° K steigen.

Herrn Professor Dr. BARTELS danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für die stete Anteilnahme am Fortschreiten der Untersuchung. Weiter gilt mein Dank Herrn Dr. GÖING für zahlreiche Ratschläge und Diskussionen bei der Durchführung der Messungen und Herrn Dr. BEUCHELT für Unterstützung bei der Auswertung.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat die Arbeit durch Bereitstellen von Apparaten großzügig unterstützt.

Aus dem Institut für Experimentalphysik der Universität Kiel

Experimentelle Prüfung der Holtsmarkschen Theorie der Linienverbreiterung

Von

PETER BOGEN

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 15. Mai 1957)

Aus der absoluten Intensität von H_β wurde die Temperatur in einem wasserstabilisierten Lichtbogen bestimmt. Daraus ergab sich die Elektronendichte nach der Saha-Gleichung. Bei Elektronendichten von $2 \cdot 10^{16}$ bis $2 \cdot 10^{17}/\text{cm}^3$ wurden die Linienprofile von H_α bis H_γ experimentell ermittelt und mit den nach der Holtsmarkschen Theorie berechneten verglichen. Dabei zeigte sich, daß der Einfluß der Elektronen entgegen früheren Annahmen nicht zu vernachlässigen ist. Auf den Linienflügeln, für die die Berücksichtigung des nächsten Störteilchens ausreicht, erhält man Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, wenn man Ionen und Elektronen als Störteilchen betrachtet.

1. Einleitung

Die durch Mikrofelder im Entladungsplasma hervorgerufene Stark-Effektverbreiterung der Balmer-Linien ist wohl zuerst von G. JÜRGENS [1] an H_β systematisch untersucht und mit der von J. HOLTS-MARK [2], S. VERWEY [3], P. SCHMALJOHANN [4] u. a. entwickelten statistischen Theorie verglichen worden. Die Messungen von G. JÜRGENS am Lichtbogenplasma ergaben im Bereich von 30 bis 80 Å von der Linienmitte Übereinstimmung, während für die Linienmitte das experimentelle Linienprofil von dem theoretischen stark abwich. G. JÜRGENS arbeitete bei einer Temperatur von 12600° K und Elektronendichten von $n_e = 8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ bzw. einer Normalfeldstärke von $F_0 = 240 \text{ cgs}$.

Bald darauf untersuchte W.D. HENKEL [5] die Verbreiterung der höheren Balmer-Linien. Bei einer Temperatur von etwa 9000° K und Elektronendichten von $1 \cdot 10^{16}/\text{cm}^3$ ließ sich bei H_β beginnend in einer Entfernung von etwa 20 Å von der Linienmitte ebenfalls Übereinstimmung zwischen dem theoretischen und experimentellen Linienprofil feststellen. Auffallend war jedoch, daß bei kleinen Werten der Mikrofeldstärke unterhalb 150 cgs aus den höheren Balmer-Linien größere Elektronendichten erhalten wurden. Erst bei größeren Feldstärkewerten schien sich ein einheitliches Bild zu entwickeln. Dieses Ergebnis ließ vermuten, daß die wirksamen Verbreiterungsmechanismen bei Feldstärken unter 150 cgs in der Holtsmarkschen Theorie nicht voll erfaßt waren. Ein Versuch von H. GRIEM [6], neben der Wirkung der Ionen-

felder auch die Elektronenfelder zu berücksichtigen, ergab rechnerisch eine Verkleinerung der Elektronendichten. Durch Anwendung der Griemischen Rechenweise ließen sich die Henkelschen Resultate auch im Bereich unter 150 cgs qualitativ verständlich machen.

Inzwischen wurden von KANTROWITZ u. Mitarb. Versuche mit Stoßwellen bekannt, in denen die aus H_β nach der Holtsmarkschen Theorie errechneten Elektronendichten mit den Profilen der gleichzeitig und an gleicher Stelle emittierten Argon-Linien nicht zusammenpaßten.

Angesichts dieser Unstimmigkeiten erschien es wünschenswert, durch eine mit großer Variationsbreite von Elektronendichte und Temperatur angelegte Experimentaluntersuchung die vorhandenen Widersprüche nach Möglichkeit zu klären. Um übersichtliche Resultate zu erhalten, sollte — im Gegensatz zu früheren Untersuchungen — nach Möglichkeit eine homogen leuchtende Schicht beobachtet werden, und zudem sollten die photographischen Beobachtungen durch photoelektrische Messungen gesichert werden. Dabei war die Untersuchung nach folgenden Gesichtspunkten vorzunehmen:

1. Ergeben sich bei verschiedener Elektronendichte und Temperatur völlig andere oder einander ähnliche Profile?
2. Wieweit lassen sich die beobachteten Profile durch ein theoretisches Profil annähern?
3. Welche Bedeutung haben die aus den theoretischen Profilen ableitbaren Größen?

2. Versuchsanordnung

Als Lichtquelle diene ein wasserstabilisierter Lichtbogen, welcher der von G. JÜRGENS [1] benutzten Lichtquelle entsprach, jedoch mit einem Rohrdurchmesser von 7,5 mm, dessen Strahlung — im Unterschied zu G. JÜRGENS — end-on durch eine etwa 5 mm weite Bohrung in den Elektroden beobachtet werden konnte. Damit entfällt die von G. JÜRGENS benötigte Umrechnung auf homogene Schicht, so daß bei der hier realisierten Beobachtung homogener Gebiete leichter zu interpretierende Meßresultate erhalten werden. Als Strahlungsnormal wurde der Anodenkrater eines zwischen Graphitelektroden brennenden Lichtbogens benutzt. Die Anordnung der beiden Bögen war so getroffen, daß das Strahlungsnormal auf den wasserstabilisierten Bogen, und dieser auf den Spalt des Spektrographen abgebildet wurde. Um Absolutmessungen zu ermöglichen, begrenzte eine Blende den Raumwinkel für beide Bögen. Sie sorgte gleichzeitig für die notwendige Tiefenschärfe.

Bei den Messungen mit photographischen Platten diene als Spektrograph ein 6,3 m Konkavgitter in stigmatischer Aufstellung, bei der Messung mit Photomultipliern ein 6,5 m Konkavgitter in Paschen-Runge-Aufstellung.

3. Messung mit photographischen Platten

Für H_β und H_γ wurden Hauff Analo-Plavin-Platten benutzt, die sich wegen ihres großen Schwärzungsbereiches besonders hierfür eigneten, für H_α Kodak F-0-Platten. Sie wurden in Rodinal 1:50 bis 1:100 entwickelt, da der große Intensitätsunterschied zwischen dem Maximum von H_β und dem Kontinuum eine weiche Gradation erforderte. Auf diese Weise war es möglich, die ganze Linie mit einer Aufnahme zu erfassen. Die Standardisierung der Platten wurde mit einem Platinfilter, das unmittelbar vor die Platte gesetzt wurde, in dem spektral zerlegten Licht des Kohlebogens vorgenommen. Zur Schwärzungsmessung diente ein visuelles Schnellphotometer von Zeiss.

4. Messung mit Photomultipliern

Zur Messung der Intensität mit Photomultipliern wurde ein von W.D. HAGENAH [7] gebautes und inzwischen wesentlich verbessertes Spektralphotometer benutzt. Wegen der benötigten Registrierzeit war es notwendig, daß der Bogen mindestens eine Minute mit konstanter Intensität brannte, was bei end-on Beobachtungen in Folge des Abbrandes der Kohlen auf Schwierigkeiten stieß. Bei geeigneter Wasserkühlung der Kohlen gelang es, bei einer Stromstärke von 60 Amp eine Minute die Intensitätsschwankungen unter $\pm 7\%$ zu halten. Die Messungen zeigten gute Reproduzierbarkeit. Gegenüber den photographischen Messungen hatten sie den Vorteil, daß sich die großen Intensitätsunterschiede mit Hilfe der elektrischen Stufen genauer messen ließen. Die Aufnahmen wurden so vorgenommen, daß ein Multiplier H_β abtastete, während ein anderer bei einer festen Wellenlänge im Kontinuum zwischen H_α und H_β die Intensität als Funktion der Zeit registrierte.

5. Temperaturmessung

Für die Temperaturmessung standen verschiedene von G. JÜRGENS [1] näher untersuchte Methoden zur Verfügung. Unter diesen sind die Absolutmessungen von Linien oder dem Kontinuum die genauesten. Da bei einer Messung des Kontinuums die Berücksichtigung des Sauerstoffkontinuums problematisch erschien, wurde hier die Messung der absoluten Intensität von H_β zur Temperaturbestimmung herangezogen. Dazu war die Kenntnis der Zahl der Wasserstoffteilchen n_H/cm^3 erforderlich. Diese wurde Rechnungen von F. BURHORN [8] u. a. entnommen. Für die Abhängigkeit der absoluten Intensität I von der Temperatur T ergibt sich die Formel:

$$I = \frac{2\pi e^2 \hbar f m^2}{m_0 \lambda^3} l \cdot n_H \exp - \left(\frac{E}{k T} \right).$$

Dabei ist f die Oszillatorenstärke von H_β , m die Quantenzahl des unteren Zustandes, λ die Wellenlänge, E die Anregungsenergie des oberen Zustandes, l die geometrische Schichtlänge.

Aus der Temperatur erhält man die Elektronendichte n_e über die Saha-Gleichung:

$$\frac{n_i n_e}{n_0} = \frac{2 U_i}{U_0} \frac{(2\pi m_0 k T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \exp - \frac{\chi - \Delta\chi}{k T}.$$

Dabei ist U_i die Zustandssumme des Ions, U_0 die Zustandssumme des neutralen Atoms, χ die Ionisierungsspannung und $\Delta\chi$ die Erniedrigung der Ionisierungsspannung durch die Mikrofelder der Ionen und Elektronen, die nach A. UNSÖLD [9] berechnet worden ist.

6. Die optische Schichtdicke

Um die optische Schichtdicke festzustellen, wurde die absolute Intensität $I(\lambda)$ aus Vergleich mit dem Normalstrahler ermittelt. Ein Vergleich mit der zur betreffenden Temperatur gehörigen Kirchhoff-Planck-Funktion $B_\lambda(T)$ ergab die optische Dicke τ . Es resultierte, daß H_α im Linienkern eine optische Dicke $\tau > 1$, H_β dagegen in der Mitte eine optische Dicke von $\tau < 0,5$ hatte. Daher ließen sich für H_β Korrekturen auf optisch dünne Schicht durchführen. Die Berechnung erfolgte nach folgenden Formeln:

$$I(\lambda) = B_\lambda(T) \{1 - e^{-\tau}\}$$

$$I_D(\lambda) = \tau B_\lambda(T).$$

Dabei ist I_D die Intensität aus optisch dünner Schicht. Diese Korrektur der Intensität betrug nur bei den höchsten Stromstärken über 15%. Die Gesamtintensität von H_α aus optisch dünner Schicht, die zur Normierung des Linienprofils notwendig war, ließ sich dann aus der Intensität von H_β — bei bekannter Temperatur — berechnen.

7. Vergleich der Linienprofile bei verschiedenen Elektronendichten

Entsprechend den in der Einleitung gegebenen Gesichtspunkten vergleichen wir zunächst experimentelle, bei verschiedener Temperatur und Elektronendichte erhaltene Linienprofile. Im Bereich von $T = 10200^\circ \text{ K}$ bis 15500° K und $n_e = 2,1 \cdot 10^{16}$ bis $18 \cdot 10^{16}/\text{cm}^3$ ergeben sich einander ähnliche Profile derart, daß eine Dehnung der Abszissenachse das bei niederen n_e gemessene Profil in das bei höheren n_e gemessene Profil überführt. Dieses Ergebnis ist wichtig: Die verschiedenen für den Verbreiterungsmechanismus wirksamen Ursachen wechseln in dem betrachteten Bereich der Elektronendichte nicht an Bedeutung.

8. Wiedergabe des experimentellen Linienprofiles durch ein theoretisches

Eine Darstellung des experimentell erhaltenen Linienprofiles durch theoretische Kurven soll zunächst mit Hilfe der Holtsmarkschen Theorie [2] versucht werden. Dazu wurde die Stark-Effektverbreiterung der Balmer-Linien H_α bis H_γ auf Grund der Holtsmarkschen Theorie nach S. VERWEY [3] und P. SCHMALJOHANN [4] berechnet. Führt man die

Normalfeldstärke $F_0 = 2,61 e n^{\frac{2}{3}}$ ein und bezieht den Abstand λ von der Linienmitte auf $F_0 = 1$, $\alpha = \frac{\Delta\lambda}{F_0}$, so erhält man unabhängig von F_0 das Linienprofil $S(\alpha)$, das so normiert ist, daß

$$\int_{-\infty}^{+\infty} S(\alpha) d\alpha = 1.$$

Dabei sei n ohne Rücksicht darauf, ob es sich um Ionen oder Elektronen oder beides handelt, die Anzahl der verbreiternden Teilchen.

Es zeigte sich, daß das theoretische Profil nach HOLTSMARK sich auch in den Linienflügeln nur über begrenzte Wellenlängenbereiche mit den beobachteten Profilen zur Deckung bringen ließ. Stets schneidet das richtig normierte Holtsmark-Profil — je nach dem eingesetzten Wert von n — weiter

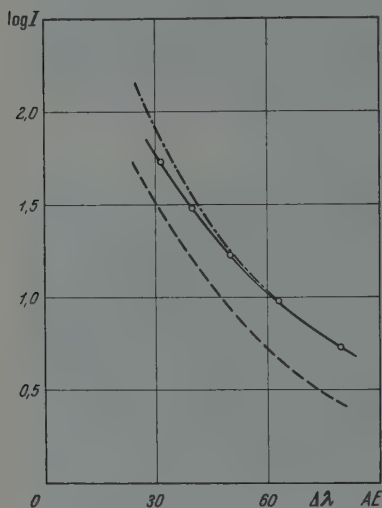


Fig. 1. Linienprofil von H_α . — Beobachtetes Profil; - - - - Profil nach HOLTSMARK für $n = 4,4 \cdot 10^{16}/\text{cm}^3$; - · - · - Profil nach HOLTSMARK für $n = 2,2 \cdot 10^{16}/\text{cm}^3$; ○ ○ ○ Ein-Teilchen-Näherung für $n = 4,4 \cdot 10^{16}/\text{cm}^3$

innen unter relativ steilem oder weiter außen unter relativ flachem Winkel die experimentell erhaltenen Kurven. Je weiter nach außen die Kurven verfolgt werden, um so bessere Annäherung an eine Holtsmark-Kurve kommt zustande, wobei aber die entsprechenden n -Werte immer größer werden. Ist, wie bei den meisten Entladungsplasmen, noch ein unabhängiger kontinuierlicher Untergrund vorhanden, dessen Grenzhöhe nur geschätzt werden kann, so läßt sich bei passender Wahl dieses Untergrundes immer ein Holtsmark-Profil mit dem gemessenen Profil zur Deckung bringen, wenn man nur genügend weit in den Flügeln mißt.

Eine andere Vergleichsmöglichkeit bietet sich, wenn man von vornherein nicht die strenge Holtsmark-Theorie zugrunde legt, sondern die asymptotische Näherung, die nur das nächste Störteilchen berücksichtigt:

$$S(\alpha) = \frac{C}{\alpha^{\frac{3}{2}}}.$$

Entgegen der Erwartung zeigte sich, daß diese grobe Näherung das Linienprofil besser, d.h. in einem viel größeren Bereich zu beschreiben gestattet. Dieses Ergebnis steht in gutem Einklang mit den Henkelschen Messungen [5]. Auch dort wurde relativ gute Übereinstimmung mit der asymptotischen (Ein-Teilchen-Näherung) gefunden.

Vielleicht kann man hieraus schließen, daß die Wirkung der weiter entfernten Teilchen wegen der Quasineutralität des Plasmas geringer ist als die nach der Holtsmarkschen Theorie berechnete.

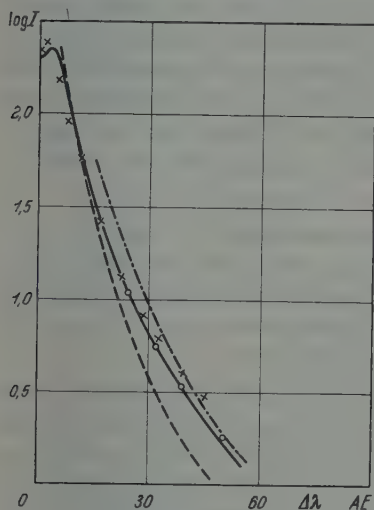


Fig. 2. Linienprofil von $H\beta$. — Beobachtetes Profil; — · — Profil nach HOLTSMARK für $n = 4,4 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$; — — Profil nach HOLTSMARK für $n = 2,2 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$; ○ ○ ○ Ein-Teilchen-Näherung für $n = 4,4 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$; x x x Profil nach GRIEM für $n_e = 1 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$

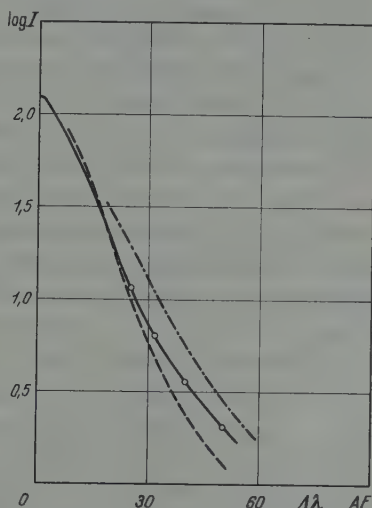


Fig. 3. Linienprofil von $H\gamma$. — Beobachtetes Profil; — · — Profil nach HOLTSMARK für $n = 4,4 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$; — — Profil nach HOLTSMARK für $n = 2,2 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$; ○ ○ ○ Ein-Teilchen-Näherung für $n = 4,4 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$

Die dritte Möglichkeit eines Vergleichs bietet die Griem'sche Theorie. Wie schon in der Arbeit von H. GRIEM angegeben, vermag diese Theorie ein Linienprofil zu berechnen, das sogar in der Linienmitte das beobachtete Profil gut wiedergibt.

Die nach den verschiedenen Theorien erhaltenen Profile, und die experimentellen Kurven sind, auf gleiche Gesamtintensität normiert, für $H\alpha$ bis $H\gamma$ in Fig. 1—3 zusammengestellt. Die aus der Saha-Gleichung ermittelte Elektronendichte betrug bei dieser Aufnahme $2,1 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$.

9. Quantitative Deutung

der aus den theoretischen Profilen ableitbaren Größen

Die Deutung der aus den Linienprofilen nach den verschiedenen Theorien erhaltenen Werte von n soll so geschehen, daß diese mit derjenigen Elektronendichte n_e verglichen werden, die man aus der

unabhängig — durch Messung der absoluten Intensität von H_β — ermittelten Temperatur mit Hilfe der Saha-Gleichung berechnet. Wie aus den Fig. 1—3 ersichtlich ist, kann man aus den Holtsmark-Profilen Werte von n erhalten, die zwischen n_e und $2n_e$ liegen. Dies entspricht der Nichtberücksichtigung bzw. Berücksichtigung der Elektronen in der Theorie. L. SPITZER [11] und A. UNSÖLD [1] haben nämlich gezeigt, daß die Holtsmarksche Theorie für die Ionenfelder außerhalb der Dopplere-Breite, für die von den schnell fliegenden Elektronen herrührenden Felder aber erst in einem Abstand von der Linienmitte gelten sollte, der bei H_α 230 Å, bei H_β 48 Å und bei H_γ 19 Å beträgt (alles gerechnet für $T = 10000^\circ \text{K}$). Auffallend ist jedoch, daß sich bei gleicher Normalfeldstärke die Mitwirkung der Elektronen entgegen der Theorie bei den niedrigeren Balmer-Linien in einem kleineren Abstand von der Linienmitte bemerkbar macht als bei den höheren. Dies Ergebnis steht in gutem Einklang mit den Messungen von HENKEL [5].

Benutzen wir nicht die strenge Holtsmark-Theorie, sondern verwenden wir die Ein-Teilchen-Näherung, so erhält man auf den Linienflügeln eine Elektronendichte, die mit der aus der Saha-Gleichung berechneten ebenfalls dann übereinstimmt, wenn man sowohl Ionen als auch Elektronen als Störteilchen berücksichtigt.

Dieses Ergebnis steht in gewissem Widerspruch zu dem von G. JÜRGENS erhaltenen Resultat, denn dort wurden aus den im Bereich von 30 bis 80 Å approximierenden Holtsmark-Kurven Elektronendichten erhalten, die mit den aus der Saha-Gleichung ermittelten Werten übereinstimmen bei alleiniger Berücksichtigung der Ionen als Störteilchen. Dieses Ergebnis von G. JÜRGENS konnte nicht bestätigt werden. Es scheint auf eine irrtümliche Festlegung des kontinuierlichen Untergrundes oder aber auch auf die von ihm benutzte side-on-Beobachtung zurückzuführen zu sein. Letztere erfordert wie bekannt, eine Umrechnung mit der Abelschen Integralgleichung, die deshalb auf Schwierigkeiten stößt, weil der Lichtbogen infolge der optischen Verzerrungen durch die Wasserhaut nicht rotationssymmetrisch erscheint. Auch mag eine Instabilität in der Lage des Bogenkerns eine Rolle gespielt haben*. Schließlich ist nicht zu vergessen, daß die rein photographisch durchgeführte Untersuchung von G. JÜRGENS eine Anzahl von stückweise ermittelten Linienprofilen aneinander anschließen mußte, um das große Intensitätsintervall zwischen Linienmitte und Untergrund zu überbrücken. Hier dürfte der photoelektrischen Nachprüfung besonderes Gewicht beizumessen sein.

* Eine genaue Untersuchung der Stabilität bezüglich der Lage der Bogensäule im Führungsrohr ergab bei den wasserstabilisierten Bögen erhebliche seitliche Schwankungen. Siehe BOGEN, P.: Diplomarbeit Kiel 1954.

Aus dem Profil nach H. GRIEM endlich erhält man — bei bester Übereinstimmung des Linienprofils über fast den ganzen Kurvenzug — von H_β -Elektronendichten, die nur halb so groß sind wie die aus der Saha-Gleichung berechneten. Dies konnte in der Arbeit von H. GRIEM nicht aufgedeckt werden, da seine Untersuchungen ohne Temperaturmessungen durchgeführt waren.

Neben diesen Methoden zur Ermittlung von n aus dem Linienprofil kann man n_e einfach aus der Halbwertsbreite von H_β ermitteln. Hierzu wurde die experimentelle Halbwertsbreite von H_β mit einem Holtsmark-Profil gleicher Halbwertsbreite verglichen. Aus diesem erhält man n -Werte, die bei $n = n_i$ mit denjenigen n übereinstimmen, die aus der Saha-Gleichung erhalten wurden. Diese Tatsache überrascht, da die Theorie für die Linienmitte voraussetzungsgemäß nicht gilt.

Wir fassen noch einmal zusammen. Im Bereich von $n_e = 2 \cdot 10^{16}$ bis $n = 2 \cdot 10^{17}/\text{cm}^3$ erhält man:

- 1. Beste Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Linienprofilen nach der Rechenweise von H. GRIEM. Die in letztere eingehenden n_e -Werte sind jedoch nur halb so groß wie die aus der Saha-Gleichung ermittelten.
- 2. Eine gute Übereinstimmung auf den Linienflügeln ergibt die Ein-Teilchen-Näherung. Richtige n_e -Werte erhält man bei Berücksichtigung sowohl der Ionen als auch der Elektronen.
- 3. Die Übereinstimmung mit der Holtsmark-Theorie ist nur in den äußersten Linienflügeln befriedigend, wo die Berücksichtigung des nächsten Störteilchens genügt. Richtige n -Werte erhält man bei Berücksichtigung von Ionen *und* Elektronen.
- 4. Vergleich der beobachteten Halbwertsbreite von H mit einem Holtsmarkprofil gleicher Halbwertsbreite ergibt das richtige n_e , wenn diesmal nur die Ionen berücksichtigt werden.

Die Ergebnisse nach den verschiedenen Theorien sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Temperatur, Halbwertsbreite und nach verschiedenen Theorien berechnete Elektronendichten bei Stromstärken zwischen 15 und 250 Amp

Bogenstrom [Amp]	Temperatur [°K]	Halbwertsbreite [Å] (H_β)	Elektronendichte/cm ³ · 10 ⁻¹⁶									
			SAHA	GRIEM (H_β)	HOLTSMARK $n = n_i$				HOLTSMARK $n = n_i + n_e$			
					Halbwertsbreite (H_β)	asymptotische Näherung			Halbwertsbreite (H_β)	asymptotische Näherung		
						(H_α)	(H_β)	(H_γ)		(H_α)	(H_β)	(H_γ)
15	10400	16	2,1	1,0	2,5	4,2	4,4	4,4	1,3	2,1	2,2	2,2
50	12000	31	5,8	3,3	6,7	12,9	13,8	—	3,4	6,5	6,9	—
60	12300	34	7,0	3,6	7,9	—	15,0	—	4,0	—	7,5	—
250	15500	63	18,0	11,0	19,0	34,0	36,0	—	9,5	17,0	18,0	—

Einige Bemerkungen mögen die Verbindung der erhaltenen Resultate zu den früheren Untersuchungen noch besser klarstellen. In dem ganzen hier untersuchten Bereich der Mikrofelder von 150 bis 600 cgs sind stets Ionen *und* Elektronen entsprechend $n = n_e + n_i$ bei Interpretation der Holtsmark-Kurven einzusetzen. Aus den Profilen der Linien H_α , H_β und H_γ ergab sich hier stets der gleiche Wert für n . Dieses Resultat ist mit den von HENKEL [5] entwickelten Vorstellungen gut verträglich. Oberhalb 150 cgs waren die n -Werte, die aus verschiedenen Balmer-Linien abgeleitet wurden, einander gleich, unterhalb 150 cgs ergaben sich unterschiedliche Werte, was dort auf den bei geringeren Feldstärken nachlassenden Einfluß der Elektronen zurückgeführt wurde. Die Henkelschen Messungen konnten hier aus Gründen, die im nächsten Abschnitt dargelegt werden, nicht nachgeprüft werden. Sie werden jedoch verständlich, wenn man bedenkt, daß bei kleineren Feldstärken die Verbreiterung der Balmer-Linien insgesamt viel geringer ist und diejenige Grenze erreicht, unterhalb derer sich nach den Rechnungen von L. SPITZER und A. UNSÖLD der Einfluß der Elektronen weniger bemerkbar machen sollte als der Einfluß der Ionen. Diese Grenze wird zuerst bei den schmalsten Linien, der Reihe nach also bei H_α , dann H_β , H_γ usw. bei immer niedrigeren Feldstärken erreicht.

Wir schließen also mit der Auffassung, daß bei kleinen Werten der Mikrofeldstärke von etwa 30 cgs eine Mitwirkung der Elektronen im Rahmen der Holtsmarkschen Theorie nur bei den höheren Balmer-Linien ab H_ϵ zu erkennen ist. Im Bereich 30 bis 150 cgs macht sich dann der Reihe nach auch bei den niedrigeren Balmer-Linien der Einfluß der Elektronen bemerkbar. Oberhalb 150 cgs ergibt sich aus allen Balmer-Linien der gleiche, mit der Saha-Gleichung übereinstimmende Wert der Mikrofeldstärke, wenn man $n = n_i + n_e = 2n_e$ setzt*.

10. Fehlerabschätzung

Neben den eigentlichen Meßfehlern dürften auch systematische Fehler, die durch die Natur der Lichtquelle gegeben sind, eine Rolle spielen. Genauer erfassen lassen sich die ersteren, und zwar sind die Meßfehler bei den photographischen Aufnahmen hauptsächlich durch die Unsicherheit der Schwärzungskurve, bei den photoelektrischen Registrierungen durch die Schwankungen der Lichtintensität bedingt. In die Messung der absoluten Intensität geht schließlich noch der Fehler des Strahlungsnormal ein, dessen absolute Intensität nur mit einem Fehler von $\pm 5\%$ bekannt ist. Ferner ist zu berücksichtigen, daß durch

* Vielleicht mag man auch daraus, daß die Halbwertsbreiten um die Linienmitte gemessen werden, und also in einen Bereich fallen, in dem die Elektronen noch nicht voll zur Auswirkung kommen, schließen, daß die Holtsmark-Kurven gleicher Halbwertsbreite mit $n = n_i = n_e$ zu interpretieren sind.

falschen Abzug des Untergrundes die Intensität auf den äußersten in Fig. 1—3 dargestellten Teilen der Linien um etwa 20% zu klein gemessen werden kann. Dieser Fehler nimmt aber bei kleinerem $\Delta\lambda$ rasch ab.

Ein systematischer Fehler wird durch die Unsicherheit in der Länge des Bogens und durch die Inhomogenität an seinen Enden verursacht. Eine Abschätzung der letzteren gewinnt man aus dem Temperaturabfall, den ein aus den Elektroden austretender Plasmastrahl, wie er von R. WEISS [12] gemessen wurde, zeigt. Überlagert man der homogen leuchtenden Bogensäule leuchtende Randschichten mit dem nach WEISS bekannten Temperaturabfall, so ergibt sich, daß die Elektronendichte, die aus der absoluten Intensität von H_β bestimmt wurde, um 20% vermindert werden muß, während die nach HOLTSMARK aus den Flügeln von H_β ermittelte Elektronendichte um 3% zu erhöhen ist. Um diese Korrektur möglichst klein zu halten, wurde bei den endgültigen Aufnahmen der aus dem Bogen heraustretende Plasmastrahl so gut wie möglich durch Preßluft zerblasen. Eine Störung des Bogens trat dadurch nicht ein. Die noch verbliebenen, auf inhomogener Schicht beruhenden Fehler waren dann zu vernachlässigen. Bei den Messungen am 250 Amp-Bogen konnte der Plasmastrahl nicht ganz beseitigt werden. Bei den dann vorliegenden Verhältnissen hat die Elektronendichte in Abhängigkeit von der Temperatur aber ein Maximum, so daß eine weniger genaue Temperaturbestimmung ausreichend ist.

Eine weitere systematische Fehlerquelle bildet die in der Wasserhaut auftretende Turbulenz. Sie bewirkt, daß der Wasserkanal und damit auch der Lichtbogen etwa 0,25 mm um seine Achse schwankt. Eine Abschätzung des dadurch auftretenden Fehlers gelang durch direkte Vermessung der Breite des Lichtbogens aus der Länge der end-on erhaltenen Spektrallinien H_β . Nach Photometrierung senkrecht zur Dispersionsrichtung ergab sich die Lichtbogenbreite aus dem Teil der Schwärzungskurve, der über 70% der Maximalintensität aufwies. Aus dieser gemessenen scheinbaren Breite des Lichtbogens erhalten wir die Mindestbreite durch Abzug von 0,5 mm entsprechend der oben angenommenen Schwankung der Bogensäule um $\pm 0,25$ mm. So ergab sich:

Tabelle 2

Bogenstrom	5	15	50	250 Amp
Scheinbare Breite	0,7	1	1,5	2,5 mm
Errechnete Mindestbreite	0,2	0,5	1	2 mm

Man entnimmt der Tabelle 2, daß oberhalb 15 Amp der Bogen mindestens die Breite seiner seitlichen Schwankungen hat. Da für diese Stromstärken die Schwankung in der Intensität höchstens 30% beträgt, ergibt sich für den Vergleich der nach der Sahaschen und Holtsmarkschen Theorie berechneten Elektronendichte ein Fehler von weniger

als 10%. Genaue Messungen bei kleineren Stromstärken als 15 Amp wurden durch die seitlichen Schwankungen jedoch unmöglich gemacht. Darauf beruht es, daß kleinere Werte der Elektronendichte als $n_e = 2 \cdot 10^{16}/\text{cm}^3$ bei dieser Untersuchung nicht erfaßt werden konnten.

Insgesamt wurden folgende Fehler abgeschätzt:

Tabelle 3

	Photographisch	Photoelektrisch
Absolute Intensität	25 %	15 %
n aus Saha-Gleichung	18 %	12 %
n aus Flügeln der Balmer-Linien	25 %	20 %

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für Überlassung eines großen lichtelektrischen Spektralphotometers, der Stromversorgungsanlage und des Schnellphotometers zum Auswerten der photographischen Platten.

Herrn Professor Dr. W. LOCHTE-HOLTGREVEN danke ich für die Anregung und stete Förderung der Arbeit.

Literatur

- [1] JÜRGENS, G.: Z. Physik **134**, 21 (1952). — [2] HOLTSMARK, J.: Phys. Z. **20**, 162 (1919). — [3] VERWEY, S.: Diss. Amsterdam 1936. — [4] SCHMALJOHANN, P.: Staatsexamensarbeit Kiel 1936. — [5] HENKEL, W.D.: Z. Physik **137**, 295 (1954). — [6] GRIEM, H.: Z. Physik **137**, 280 (1954). — [7] HAGENAH, W.D.: Z. angew. Phys. **6**, 318 (1954). — [8] BURHORN, F., H. MAECKER u. T. PETERS: Z. Physik **131**, 28 (1951). — [9] UNSÖLD, A.: Z. Astrophys. **24**, 355 (1948). — [10] UNSÖLD, A.: Vjschr. astronom. Ges. **78**, 348 (1944). — Physik der Sternatmosphären, II. Aufl., S. 322. Berlin 1955. — [11] SPITZER, L.: Phys. Rev. **55**, 699 (1939); **56**, 39 (1939); **58**, 348 (1940). — [12] WEISS, R.: Z. Physik **138**, 170 (1954).

Aus dem Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart und dem Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

Elektronenmikroskopische Untersuchung der Gleitlinienbildung auf Kupfereinkristallen*

Von

SIEGFRIED MADER

Mit 16 Figuren im Text

(Eingegangen am 28. März 1957)

Kupfereinkristalle, die bei Raumtemperatur drei verschiedene, für kubisch flächenzentrierte Metallkristalle charakteristische Verfestigungsbereiche aufweisen, werden verformt, wobei die Verfestigungskurve in kleinen Intervallen durchlaufen wird. Die in jedem Verformungsintervall neu entstehenden Gleitlinien werden mit dem Elektronenmikroskop untersucht.

Man findet im linearen Anfangsbereich I gleichmäßige Feingleitung mit sehr langen Gleitlinien, auf denen im Mittel eine Gleitung um 12 Atomabstände stattfindet. Im ebenfalls linearen Bereich II bildet sich strukturierte Feingleitung. Die Länge der neu entstehenden Gleitlinien nimmt mit zunehmender Verformung ab, der mittlere Gleitschritt pro Gleitlinie beträgt etwa 20 Atomabstände. Im Bereich III, in dem die Verfestigung weniger stark anwächst als im Bereich II, findet man Gleitung im Quergleitsystem. Die Gleitlinien des Hauptgleitsystems treten zu Gleitbändern gebündelt auf; den Stufenhöhen der Gleitlinien entsprechen im Mittel größere Gleitschritte als im Bereich II. Bei höheren Verformungen sind die neu entstehenden Gleitbänder fragmentiert, die einzelnen Gleitbandfragmente sind häufig durch Quergleitung miteinander verbunden.

Es wird gezeigt, daß die Oberflächenerscheinungen mit theoretischen Vorstellungen über den Verformungsmechanismus im Einklang sind.

§ 1. Einleitung

Gleitlinien sind Stufen auf der Oberfläche plastisch verformter Kristalle; sie entstehen als Spuren der Gleitung auf kristallographisch bestimmten Ebenen. Ihre quantitative Untersuchung mit der hohen Auflösung des Elektronenmikroskops eröffnet den bisher direktesten Zugang zu den atomistischen Vorgängen bei der plastischen Verformung. Messungen der Verfestigungskurve oder der elektrischen Widerstandsänderung und röntgenographische Untersuchungen ergeben dagegen makroskopische Daten, von denen aus nur mit Hilfe theoretischer Vorstellungen auf die zugrunde liegenden atomistischen Vorgänge geschlossen werden kann.

Besonders ausführlich wurde bisher die Gleitung von *Aluminium* mit dem Elektronenmikroskop untersucht. HEIDENREICH und SHOCKLEY¹ sowie BROWN²

* Diss. Technische Hochschule Stuttgart 1957.

¹ HEIDENREICH, R.D., u. W. SHOCKLEY: Report Conf. Strength of Solids, S. 57. London 1948.

² BROWN, A.F.: Adv. Physics 1, 427 (1952).

stellten fest, daß die lichtoptisch auf verformtem Aluminium deutlich sichtbaren Gleitlinien im Elektronenmikroskop in eine Anzahl einzelner, eng benachbarter Gleitlinien aufgelöst werden; man nennt diese Bündel seitdem Gleitbänder. WILSDORF und KUHLMANN-WILSDORF³ sowie BROWN und HONEYCOMBE⁴ fanden zusätzlich Gleitlinien geringer Stufenhöhe zwischen den Gleitbändern. WILSDORF und KUHLMANN-WILSDORF nannten diese Gleitlinien Elementarstruktur und gaben für das Gleitlinienbild, das bei Raumtemperatur auf Aluminium auftritt, Zahlen folgender Größenordnung⁵:

Abstände der Gleitbänder 1 bis 2μ ,

Abstände zwischen den einzelnen Gleitlinien — man nennt sie Lamellen — in den Gleitbändern und in der Elementarstruktur 300 Å,

Gleitschritt pro Gleitlinie in den Gleitbändern einige hundert Å,

und in der Elementarstruktur 20 bis 50 Å,

Länge der Elementarstrukturlinien 10μ .

NOGGLE⁶ und NOGGLE und KOEHLER⁷ bestätigten diese Ergebnisse und machten darüber hinaus Angaben über das Gleitverhalten von Aluminium-Einkristallen bei tiefen Temperaturen. MÜLLER und LEIBFRIED⁸ untersuchten den Einfluß der Verformungsgeschwindigkeit auf die Ausbildung von Gleitbändern bei Aluminium.

Ferner beschrieben KUHLMANN-WILSDORF und WILSDORF⁹ qualitativ die auf polykristallinem Kupfer, Silber und α -Messing auftretenden Gleitlinien.

Die von WILSDORF vornehmlich an Aluminium bei Raumtemperatur gewonnenen Ergebnisse wurden weithin als typisch für die Gleitung von kubisch flächenzentrierten Metallkristallen angesehen und als Ausgangspunkt für theoretische Entwicklungen genommen (man vergleiche z. B. MOTT¹⁰, und LEIBFRIED und HAASEN¹¹). Dies ist in zweierlei Hinsicht unbefriedigend:

erstens konnte man den genannten Untersuchungen keine zufriedenstellende Zuordnung der Gleitlinienbildung zur Verfestigungskurve des betreffenden Materials entnehmen;

zweitens wies DIEHL¹² darauf hin, daß das Verfestigungsverhalten von Aluminiumkristallen bei Raumtemperatur keineswegs typisch ist für kubisch flächenzentrierte Metalle. Diese zeigen vielmehr bei hinreichend tiefen Temperaturen eine Verfestigungskurve, die aus drei Bereichen besteht: dem linearen Anfangsbereich I, dem ebenfalls linearen Bereich II mit stärkerem Verfestigungsanstieg und dem Bereich III, in dem der Verfestigungsanstieg mit zunehmender Abgleitung wieder

³ WILSDORF, H., u. D. KUHLMANN-WILSDORF: *Naturwiss.* **38**, 502 (1951).

⁴ BROWN, A. F., u. R. W. K. HONEYCOMBE: *Phil. Mag.* **42**, 1146 (1951).

⁵ WILSDORF, H., u. D. KUHLMANN-WILSDORF: *Z. angew. Phys.* **4**, 361, 409, 418 (1952).

⁶ NOGGLE, T. S.: Diss. University of Illinois 1955.

⁷ NOGGLE, T. S., u. J. S. KOEHLER: *J. Appl. Phys.* **28**, 53 (1957).

⁸ MÜLLER, H., u. G. LEIBFRIED: *Z. Physik* **142**, 87 (1955).

⁹ KUHLMANN-WILSDORF, D., u. H. WILSDORF: *Acta met.* **1**, 394 (1953).

¹⁰ MOTT, N. F.: *Nature, Lond.* **175**, 365 (1955). — *Surveys in Mechanics*, S. 32. Cambridge: University Press 1956.

¹¹ LEIBFRIED, G., u. P. HAASEN: *Z. Physik* **136**, 67 (1954).

¹² DIEHL, J.: Diss. Stuttgart 1955. — *Z. Metallkde.* **47**, 331, 411 (1956).

abnimmt (dynamische Erholung). Der Einsatzzpunkt des Bereichs III wird mit steigender Temperatur zu niedrigeren Schubspannungen verschoben; dies verhindert bei der Verformung von Aluminiumkristallen bei Raumtemperatur die Ausbildung von Bereich II.

So entstand das Bedürfnis, die Gleitlinienbildung auf anderen kubisch flächenzentrierten Metalleinkristallen als Aluminium zu untersuchen. Dabei sollte besonders angestrebt werden:

1. genaue Zuordnung des Oberflächenbildes zur Verfestigungskurve;
2. Beobachtungen über die Entwicklung der Gleitstreifung während der Verformung;
3. möglichst umfangreiche quantitative Messungen;
4. Zuordnung der elektronenmikroskopischen Gleitlinienbilder zu lichtmikroskopischen Bildern derselben Objektstelle.

Für Punkt 1. und 2. erwies sich eine Beobachtungsmethode, die schon in zwei vorausgegangenen (teilweise) elektronenmikroskopischen Arbeiten von DIEHL, MADER und SEEGER¹³ und SEEGER, DIEHL, MADER und REBSTOCK¹⁴ sowie bei Untersuchungen mit dem Lichtmikroskop von BLEWITT, COLTMAN und REDMAN¹⁵, DIEHL und REBSTOCK¹⁶ und von REBSTOCK¹⁷ angewendet worden war, als besonders zweckmäßig. Bei dieser Methode wird die Verfestigungskurve in kleinen Intervallen durchlaufen. Der Kristall wird zu Beginn eines jeden Intervalls neu poliert und zeigt am Ende des Intervalls nur diejenigen Gleitlinien (aktive Gleitlinien), die beim Durchlaufen des betreffenden Intervalls neu entstanden sind.

Mit dieser Untersuchungsmethode hatten die Arbeiten¹⁴⁻¹⁷ gezeigt, daß bei lichtoptischer Dunkelfeldabbildung die Länge der unter diesen Bedingungen sichtbaren aktiven Gleitlinien im Laufe der Verformung abnimmt. Diese Befunde sollten jedoch durch elektronenmikroskopische Beobachtungen verfeinert werden.

Weiterhin war mit dieser Methode in den Arbeiten¹³ und ¹⁴ an verschiedenen Beispielen (Aluminium-, Kupfer- und Nickel-Einkristalle wurden bei Raumtemperatur und teilweise bei 90° K verformt) gezeigt worden, daß Gleitbänder nur jeweils im Bereich III der Verfestigungskurve auftreten. Als Versetzungsmodell wurde dafür in Anlehnung an KOEHLER¹⁸ und LEIBFRIED und HAASEN¹¹ die thermisch aktivierte Quergleitung von Schraubenversetzungen angegeben, deren von SCHÖCK

¹³ DIEHL, J., S. MADER u. A. SEEGER: Z. Metallkde. **46**, 650 (1955).

¹⁴ SEEGER, A., J. DIEHL, S. MADER u. H. REBSTOCK: Phil. Mag. **2**, 1 (1957).

¹⁵ BLEWITT, T. H., R. R. COLTMAN u. J. K. REDMAN: Report Conf. on Defects in Crystalline Solids, S. 369. London 1955.

¹⁶ DIEHL, J., u. H. REBSTOCK: Z. Naturforsch. **11a**, 169 (1956).

¹⁷ REBSTOCK, H.: Z. Metallkde. **48**, 206 (1957).

¹⁸ KOEHLER, J. S.: Imperfections in nearly perfect Crystals, S. 146. New York: 1952. — Phys. Rev. **86**, 52 (1952).

und SEEGER¹⁹ berechnete Aktivierungsenergie die Abhängigkeit der Gleitbandbildung bei verschiedenen kubisch flächenzentrierten Metallen von Temperatur und Schubspannung erklärt. Außerdem wurde in¹⁴ gezeigt, daß bei Verformung von Kupferkristallen im Bereich III tatsächlich Quergleitung auftritt und daß bei Verformungsentfestigungsversuchen mit Aluminiumkristallen nach COTTRELL und STOKES²⁰ sowie KELLY^{21*} die im Lichtmikroskop wellig und teilweise unkristallographisch erscheinenden Gleitbänder im Elektronenmikroskop stets aufgelöst werden in Gleitspuren des Haupt- und Quergleitsystems. Beide Untersuchungen hatten gezeigt, daß theoretische Vorstellungen über den Verformungsmechanismus und elektronenmikroskopische Oberflächenbeobachtungen im Bereich III miteinander im Einklang sind. Daraus ergab sich die Folgerung, daß die Oberflächenerscheinungen ein zuverlässiges Abbild der Vorgänge im Kristallinnern geben.

Nun erschien es notwendig, auch die Gleitvorgänge in den Verfestigungsbereichen I und II zu untersuchen. Um quantitative Aussagen machen zu können, sind statistische Mittelungen — etwa über die Stufenhöhe und die Länge der Gleitlinien — aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen großer Oberflächengebiete notwendig. Deshalb wurde das Versuchsprogramm zu dieser Frage beschränkt auf Kupfereinkristalle mittlerer Orientierung, die bei Raumtemperatur verformt wurden. Diese weisen bei Raumtemperatur ausgeprägte Bereiche I und II auf, und ihr Verfestigungsverhalten ist in neueren Arbeiten (besonders von DIEHL¹²) genau untersucht worden.

Die theoretischen Vorstellungen über die Vorgänge bei der plastischen Verformung wurden bisher im wesentlichen auf Grund der mechanischen Messungen (Verfestigungskurve) entwickelt, wobei die Oberflächenerscheinungen bis zu einem gewissen Grad mitberücksichtigt wurden.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß sich aus Oberflächenerscheinungen allein weitreichende Folgerungen ergeben, die im Einklang sind mit den theoretischen Vorstellungen (man vergleiche den Bericht von SEEGER²²) und mit makroskopisch gemessenen Größen, z.B. dem Verfestigungsanstieg im Bereich II.

* Dabei wird ein Aluminiumkristall bei tiefer Temperatur verformt und so ein Versetzungszustand geschaffen, der bei weiterer Verformung bei höherer Temperatur nicht stabil ist. Der Prozeß der dynamischen Erholung tritt dann verstärkt auf und verändert den Versetzungszustand und erniedrigt die Fließspannung entsprechend den bei höherer Temperatur stabilen Verhältnissen.

¹⁹ SCHÖCK, G., u. A. SEEGER: Report Conf. on Defects in crystalline Solids, S. 340. London 1955.

²⁰ COTTRELL, A. H., u. R. J. STOKES: Proc. Roy. Soc. Lond. **233**, 17 (1955).

²¹ KELLY, A.: Phil. Mag. **1**, 835 (1956).

²² SEEGER, A.: Report Lake-Placid-Conf. 1956 (im Druck).

§ 2. Experimentelle Verfahren

2.1. Probenherstellung und Vorbehandlung. Als Ausgangsmaterial diente Elektrolytkupfer (99,98% Cu), wie es bei ¹², ¹³, ¹⁴ und ¹⁷ verwendet wurde. Daraus wurden im Graphittiegel nach dem Verfahren von BRIDGMAN runde Schmelzfluß-Einkristalle von 4 mm Ø und 60 mm Länge hergestellt; insbesondere ließen sich durch Verwendung von Impflingen Kristalle mit solchen Orientierungen züchten, deren Verfestigungsverhalten von DIEHL ¹² untersucht worden war. Die Kristalle wurden, wie bereits in ¹³ beschrieben, in dem Disa-Electropol-Elektrolyten D 2 elektrolytisch poliert, teilweise wurde auch der von JACQUET ²³ angegebene Elektrolyt aus 50% H_3PO_4 bei einer Spannung von 2 V verwendet; beide ergaben gleiche Resultate.

2.2. Versuchsführung. Die Kristalle wurden in Klemmfassungen eingespannt und mit einem Polanyischen Zugapparat mit einer Abgleitungsgeschwindigkeit von etwa $3 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ verformt.

Wie schon erwähnt, wurde der Verformungsvorgang mehrfach unterbrochen; die Kristalle wurden erneut poliert, so daß sie nach einer Zusatzverformung nur diejenigen (aktiven) Gleitlinien zeigen, die beim Durchlaufen des Zusatzintervalls neu entstanden sind. Die aktiven Gleitlinien können so mit Sicherheit ihrem Verformungs- bzw. Verfestigungsintervall zugeordnet werden. Außerdem erhält man übersichtlichere Bilder, da der Bilduntergrund an Gleitlinien von der vorhergehenden Verformung weggenommen ist. So werden auch feinere Einzelheiten sichtbar, die man sonst vom Bilduntergrund nicht hätte unterscheiden können.

Es erschien weiterhin wünschenswert, die Korrelation der in einem Intervall neugebildeten Gleitlinien zu den im vorhergehenden Intervall entstandenen Gleitlinien zu untersuchen. Einerseits erhält man dadurch Aussagen über den Vorgang der Gleitlinienbildung, andererseits lassen sich die Ergebnisse der Einzelintervalle leichter zu einem Bild über die insgesamt aufgetretenen Gleitlinien zusammenfügen, das mit den Ergebnissen anderer Autoren verglichen werden kann. Dazu erwies sich folgende Versuchsführung als zweckmäßig: nach dem Polieren wurde die Verformung des Kristalls nach etwa 5% Abgleitung zu einer ersten Gleitlinienbeobachtung unterbrochen, eine zweite Beobachtung wurde ohne Zwischenpolieren an derselben Objektstelle nach weiteren 5% Abgleitung vorgenommen.

Die Verfestigungskurven mit den (5 und 10% Zusatzabgleitung betragenden) Intervallen, von denen die im folgenden beschriebenen Bilder aufgenommen sind, zeigt Fig. 1. Die Zuordnung der Intervalle zu den von DIEHL sehr genau gemessenen Verfestigungskurven ist mit

²³ JACQUET, P.A.: Nature, Lond. **135**, 1076 (1935).

einem Fehler von maximal etwa 10% behaftet, der einerseits durch Dehnungsinhomogenitäten (man vgl. DIEHL¹²), andererseits durch Schwankungen des Kristalldurchmessers infolge des elektrolytischen Polierens verursacht wird.

Für die Verformungsintervalle 3 und 4 sowie für 5 und 6, die im Bereich II der Verfestigungskurve liegen, wurde jeweils ein neuer Kristall verwendet. Dieser wurde ohne Unterbrechung bis zum Beginn

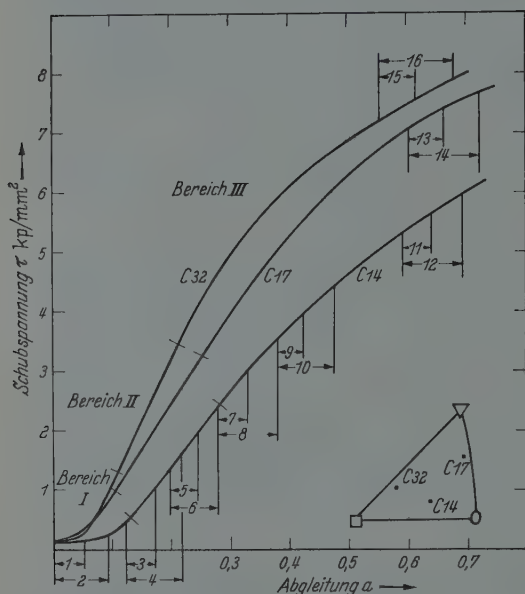


Fig. 1. Verfestigungskurven mit den in dieser Arbeit untersuchten Verformungsintervallen

von Intervall 3 bzw. 5 vorverformt, ohne die Gleitlinien zu beobachten. Dies erschien notwendig, da bei der Präparation der Oberflächenabdrücke die Gefahr bestand, daß die noch wenig verfestigten Kristalle mechanisch beschädigt werden.

2. 3. Präparatherstellung. Die Abdrücke für die elektronenmikroskopische Beobachtung müssen

1. die Details der Oberfläche genau abbilden und
2. mechanisch hinreichend stabil sein, um ohne Einreißen eine möglichst große Öffnung des Präparatträgers zu überspannen,

damit auch die Länge der einzelnen Gleitlinien untersucht werden kann. Solche Abdrücke konnten, wie ebenfalls in¹³ beschrieben wurde, durch Kohleschichten gewonnen werden, die nach BRADLEY²⁴ auf die Kristalle aufgedampft wurden. Zum Teil wurden diese Schichten mit einer dünnen Mowitalschicht (aus einer 0,25%igen Lösung in Chloroform) verstärkt. Ein weiterhin aufgebracht dicker Collodiumüberzug wurde nach dem Auftrocknen längs einer oder zweier Mantellinien vorsichtig mit der Rasierklinge aufgeschnitten. Die Aufdampfschicht konnte dann zusammen mit dem Collodium von der Probe abgehoben werden. Man kann, solange das Collodium nicht wieder weggelöst ist, bequem mit der verstärkten Schicht manipulieren und sie unter dem Lichtmikroskop betrachten.

²⁴ BRADLEY, D.E.: Brit. J. Appl. Phys. **5**, 65 (1954). — J. Inst. Met. **83**, 35 (1954/55).

Zur Kontraststeigerung wurde der Kohleabdruck in der üblichen Weise mit Palladium schräg bedampft. Bei Gleitlinien läßt sich die Bedampfungsrichtung leicht so wählen, daß die Gleitlinien des Hauptgleitsystems oder eines Nebengleitsystems optimalen Kontrast zeigen. Nach Auflösen des Collodiums kann man mit diesen Abdrücken Präparatträgeröffnungen von $1 \times 0,1 \text{ mm}^2$ oder $0,2 \text{ mm}$ Durchmesser überspannen.

Objektstellen, die im Lichtmikroskop auf dem Kristall ausgesucht worden waren, konnten auf dem Abdruck wiedergefunden und auf die Bohrung des Präparatträgers präpariert werden. Dabei dienten Ätzgrübchen als Markierungspunkte. Auf diese Weise konnten elektronenmikroskopische Bilder eines bestimmten Oberflächenbereichs eines Kristalls nach 5 % und nach 10 % Zusatzabgleitung unter sich und mit der lichtoptischen Abbildung desselben Oberflächenbereichs verglichen werden. Soweit aus der Literatur ersichtlich ist, wurde eine derartige Zielpreparation bisher noch nicht zur Untersuchung von Gleitvorgängen verwendet.

Um die Zuverlässigkeit des benützten Abdruckverfahrens zu kontrollieren, wurden von einer Probe ohne Zwischenverformung nacheinander zwei Abdrücke genommen und identische Objektbereiche verglichen. Dabei ergab sich, daß Objektdetails, etwa von Ätzstrukturen, die größer als 150 \AA sind, von beiden Präparaten gleich abgebildet werden; die Gestalt von Details, die kleiner als 100 \AA sind, wird von den zwei Abdrücken verschieden abgebildet*. Zwei Gleitlinien mit einem gegenseitigen Abstand von 100 \AA konnten auf den Aufnahmen von beiden Präparaten identifiziert werden und erscheinen noch getrennt, wenn man sie unter einem flachen Winkel in Richtung der Gleitstreifung betrachtet. Die Auflösungsgrenze für die Stufenhöhe (senkrecht zur Ausgangsoberfläche) ist gegeben durch den Kontrast, den das unter flachem Winkel zur Oberfläche in die Stufe eingedampfte Palladium zu geben vermag. Sie liegt bei etwa 15 \AA^{**} .

Von einem guten Präparat wurden in der Regel eine Reihe von Aufnahmen mit überlappendem Gesichtsfeld gemacht, so daß insgesamt ein Bereich von einigen 10^{-3} mm^2 abgebildet wurde. Im folgenden sind Ausschnitte aus einigen dieser Bilder wiedergegeben. Als Elektronenmikroskop stand ein Gerät der Firma Siemens & Halske, Typ „Elmiskop I“ zur Verfügung.

§ 3. Elektronenmikroskopische Beobachtungen

3.1. Qualitativer Überblick. Vor der Besprechung der Einzelergebnisse sei ein qualitativer Überblick über die Gleitlinienbildung auf bei Raumtemperatur zugverformten Kupfer-Einkristallen gegeben. Die

* Man vergleiche dazu die beiden mit Pfeilen gekennzeichneten Ätzgrübchen auf Fig. 2a und 2b.

** Dies ergibt sich aus der Zahl der sichtbaren Gleitlinien auf Bildern mit sehr feiner und gleichmäßiger Gleitstreifung, etwa aus Bereich I, und der makroskopisch gemessenen Abgleitung, vgl. § 3.2.

Aufteilung der Verfestigungskurve in drei Bereiche spiegelt sich auch im Gleitlinienbild wider.

Im Bereich I entsteht *gleichmäßige Feingleitung*. Die Oberfläche ist gleichmäßig bedeckt mit langen und feinen Gleitlinien (Fig. 2). Die einzelnen Linien sind um eine Größenordnung länger als die von WILSDORF und KUHLMANN-WILSDORF⁵ beschriebene Elementarstruktur*. Einmal gebildete Gleitstufen wachsen sehr selten weiter.

Im Bereich II findet man *strukturierte Feingleitung* (Fig. 4 und 5). Die Verteilung der Gleitlinien auf der Oberfläche wird ungleichmäßiger; man kann eine Gruppierung in Bereiche stärkerer und schwächerer oder verschwindender Gleitliniendichte erkennen. Die mittlere Stufenhöhe der Gleitlinien ist größer als im Bereich I. Es können einzelne starke Linien auftreten; die gegenseitigen Abstände dieser starken Linien lassen keine gesetzmäßige Gruppierung erkennen. Die Länge der Gleitlinien nimmt mit zunehmender Verformung ab. Nur wenige Gleitstufen können mit zunehmender Verformung weiterwachsen.

Am Anfang von Bereich III (Fig. 7) entsteht weiterhin strukturierte Feingleitung.

Zusätzlich treten auf:

1. *Gleitbänder* (Bündel starker Linien mit nahezu konstantem gegenseitigem Abstand zwischen den einzelnen Linien),
2. Spuren von *Quergleitung* zwischen den Endbereichen benachbarter Gleitbänder und innerhalb der Gleitbänder.

Mit zunehmender Verformung im Bereich III (Fig. 8, 11, 14 und 15) nimmt die strukturierte Feingleitung zwischen den Gleitbändern ab und hört schließlich ganz auf. Die durch ein Gleitband erzeugte Abgleitung wächst durch Zunahme der Stufenhöhe seiner einzelnen Gleitlinien und durch Anlagerung neuer Gleitlinien am Rande des Gleitbandes. Die Länge der neugebildeten Gleitbänder nimmt mit zunehmender Verformung ab, und Spuren von Quergleitung treten häufiger auf.

3.2. Definition der gemessenen Größen. Bilder, die aus dem Bereich der Kristalloberfläche stammen, in dem die Gleitrichtung mit der Oberflächennormalen den kleinsten Winkel bildet, wurden quantitativ ausgewertet. Dieser Bereich fällt nahezu zusammen mit dem Scheitel der Gleitellipse**, der auf verformten Kristallen leicht zu erkennen ist. Die größten Entfernungen der abgebildeten Gebiete vom Scheitel sind kleiner als $\frac{1}{12}$ des Kristallumfangs. Aus den Bildern wurden folgende

* Wir wollen deshalb und aus den in §1 angeführten Gründen den Ausdruck Elementarstruktur nicht weiter verwenden.

** Schnittlinie der Gleitebene mit der zylinderförmigen Kristalloberfläche.

Größen entnommen (man vergleicht die Diskussion der aus Gleitlinienbildern zugänglichen Größen bei MÜLLER und LEIBFRIED⁸):

1. Gleitliniendichte s .

s ist die Zahl der Gleitlinien, die eine zu ihnen senkrechte Gerade (Bezugsgerade) pro Längeneinheit auf dieser Geraden schneiden. Die Gleitlinien wurden in der Regel entlang einer 30μ langen Bezugsgeraden abgezählt.

2. Stufendichte s' .

s' wird wie die Gleitliniendichte s bestimmt, nachdem zuvor die Gleitlinien in Gruppen der einfachen, doppelten oder mehrfachen Stufenhöhe eingeteilt worden sind, je nachdem die Güte einer Aufnahme und die darauf vorhandenen Gleitlinien eine mehr oder weniger differenzierte Unterteilung erlauben. Die Zahl der Gleitlinien in diesen Gruppen pro Längeneinheit auf der Bezugsgeraden werden mit dem entsprechenden Gewichtungsfaktor versehen und addiert.

3. Abgleitung pro Stufe α (Stufenhöhe parallel zur Gleitrichtung).

α erhält man aus der Stufendichte s' , der makroskopisch gemessenen Gesamtabgleitung des Verformungsintervalls Δa und dem Winkel χ zwischen Gleitebene und Oberfläche zu

$$\alpha = \frac{\Delta a}{s'} \cdot \sin \chi$$

für die Gruppe der einfachen Stufenhöhe und zu $n \cdot \alpha$ für die Gruppe der n -fachen Stufenhöhe.

4. Lamellenbreite x (Abstand von benachbarten betätigten Gleitebenen).

x wird aus dem an der Oberfläche ausgemessenen Abstand d zwischen zwei benachbarten Gleitlinien bestimmt oder in Bereichen, die homogen mit Gleitlinien bedeckt sind, aus der (lokalen) Gleitliniendichte s ermittelt nach den Beziehungen

$$x = d \cdot \sin \chi = \frac{1}{s} \sin \chi.$$

5. Gleitlinienlänge L .

Die Länge L der aktiven Gleitlinien wurde ausgemessen oder aus dem Bruchteil der innerhalb des Gesichtsfelds endenden Gleitlinien abgeschätzt. Für lange und schwache Linien erhält man für L nur eine untere Grenze, da einige Linien infolge schwankender Abbildungstreue des Präparats und abnehmender Bildschärfe am Rande einer Einzelaufnahme unsichtbar werden. Die Längen der einzelnen Gleitlinien schwanken um etwa 100% um den angegebenen Mittelwert; dieser ist höchstens auf 30% genau.

6. Im Bereich III wurden außer den in Punkt 1. bis 5. definierten Größen der einzelnen Gleitlinien zusätzlich Längen und gegenseitige Abstände von Gleitbändern bestimmt.

3.3. Einzelergebnisse. Bereich I und II. Im folgenden werden die Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchung von Kristallen der Orientierung C 14 ausführlich besprochen; auf Erscheinungen bei

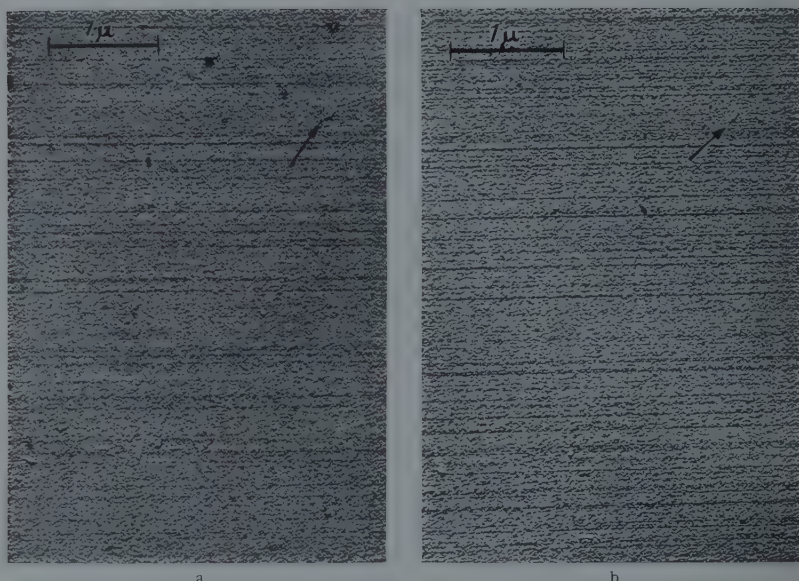


Fig. 2a u. b. Gleichmäßige Feingleitung aus Bereich I. Ausschnitte aus Bildern mit etwa 75mal größerem Gesichtsfeld. Orientierung C 14. 15000fache Vergrößerung. a Gleitlinien, entstanden im Intervall 1 (Fig. 1). b Gleitlinien, entstanden im Intervall 2 (Fig. 1). In Fig. 2a und b ist der gleiche Bereich der Kristalloberfläche abgebildet

anders orientierten Kristallen wird nur eingegangen, wenn sie in auffallender Weise davon abweichen.

Die im *Bereich I* nach Durchlaufen der Verformungsintervalle 1 und 2 (Fig. 1) auftretende gleichmäßige Feingleitung zeigen Fig. 2a und Fig. 2b an derselben Objektstelle. Vergleicht man die einzelnen Gleitlinien, so findet man keine, die mit Sicherheit im zweiten Intervall weitergewachsen ist; die Gleitung erfolgt durch Betätigung von immer neuen Gleitebenen. Die Verteilung der Abstände benachbarter betätigter Gleitebenen nach dem Verformungsintervall 2 (Fig. 2b) zeigt Fig. 3. Die Länge der Gleitlinien ist vergleichbar mit dem Kristalldurchmesser. Der mittleren Abgleitung pro Stufe entspricht nach Tabelle 1 ein Gleitschnitt von 12 Atomabständen in der Gleitrichtung (d.h. 12 Versetzungen sind im Mittel auf jeder betätigten Gleitebene aus dem Kristall ausgetreten).

Im *Bereich II* nimmt die mittlere Länge der aktiven Gleitlinien auf dem Scheitel der Gleitellipse bis zum Ende des Bereichs auf 20μ ab (Tabelle 2). In Gebieten der Kristalloberfläche, die weiter vom Scheitel entfernt sind, findet man (in Übereinstimmung mit Beobachtungen von REBSTOCK¹⁷ und MÜLLER und LEIBFRIED⁸) längere aktive Gleitlinien. So treten z.B. nach dem Verformungsintervall 6 (Fig. 1) 60° vom Scheitel entfernt (gemessen auf einer Ebene senkrecht zur Kristallachse) Gleitlinien auf, die 1,8mal länger sind als die Linien auf dem Scheitel. Im Innern des Kristalls entsprechen den aktiven Gleitlinien Gebiete einer Gleitebene,

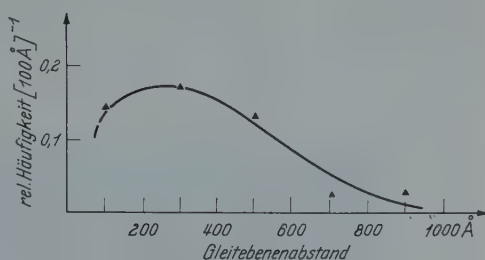


Fig. 3. Häufigkeitsverteilung der Abstände benachbarter Gleitebenen, die sich im Bereich I beim Durchlaufen des Verformungsintervalls 2 (Fig. 1) betätigt haben

Tabelle 1. *Gleitlinien aus Bereich I*

Verformungsintervall (vgl. Fig. 1)	Abgleitung in % von — bis	Abgleitungsintervall Δa	Mittlerer Gleitebenen-Abstand \bar{x} [Å]	$X = \bar{x} \Delta a$ [Å]	Stufenhöhe (Gleitschritt)		Mittlere Länge der aktiven Gleitlinien L [μ]	Figur
					Anteil in %	[Å]		
1	0,0 — 5,2	0,052	640	33,5	94 6	31 62	600*	2a
2	0,0 — 9,4	0,094	380	35,0	94 6	33,5 67	600*	2b

Tabelle 2. *Gleitlinien aus Bereich II*

3	12,5 — 17,3	0,048	970	46,5	98 2	42,5 85	35	
4	12,5 — 21,8	0,093	585	54,5	90 10	49 98	30	4
5	20,0 — 24,3	0,043	1130	48,5	94,5 5,5	46 92	20	5a
6	20,0 — 28,0	0,080	695	55,5	90 10	50,5** 101	20	5b

* Aus dem Bruchteil der auf dem Gesichtsfeld endenden Gleitlinien. Eine einzelne starke Gleitlinie konnte im Elektronenmikroskop über eine Länge von mehr als $0,5\text{ mm}$ verfolgt werden.

** Drei verschiedene Beobachter fanden für diese Zahl (durch Abzählen auf ein und derselben 30μ langen Bezugsgeraden) Werte, die bis zu 10% vom angegebenen Mittelwert abweichen.

in denen Gleitung stattgefunden hat. Im folgenden wird häufig an Stelle der aktiven Gleitlinien von den zugehörigen Gleitgebieten die Rede sein, und in § 4 werden wir annehmen, daß diese Gleitgebiete parallel zur Gleitrichtung die doppelte Ausdehnung besitzen wie senkrecht dazu. Der mittleren Abgleitung pro Stufe in einem Gleitgebiet entspricht nach Tabelle 2 ein mittlerer Gleitschritt von 20 Atomabständen; er ist im Bereich II nach Tabelle 2 etwa konstant.



Fig. 4. Strukturierte Feingleitung und Spuren von Gleitung auf sekundären Gleitsystemen, entstanden am Anfang von Bereich II im Verformungsintervall 4 (Fig. 1). Orientierung C 14. 10000fache Vergrößerung

Schon in der ersten Hälfte des Bereichs II (Verformungsintervall 3 und 4) treten einzelne Spuren von Gleitung auf sekundären Gleitsystemen auf; sie sind bis zu 10μ lang (Fig. 4). Bei der Mittelorientierung C 14 betätigt sich die „unerwartete“ Gleitebene und die Hauptgleitebene mit einer sekundären Gleitrichtung*. Diese beiden Spuren gehören zu denjenigen sekundären Gleitsystemen, in denen die Schubspannung am größten ist (DIEHL, KRAUSE, OFFENHÄUSER und STAUBWASSER²⁵). Weiterhin finden sich schwach angedeutete Spuren des Quergleitsystems.

Bei Orientierung C 32 treten in entsprechender Weise (bevor die Stabachse die Symmetrale $[100] - [111]$ erreicht hat) Spuren der konjugierten Gleitebene auf.

Die Strukturierung der Feingleitung ist schon auf Fig. 4, besonders deutlich aber auf den Fig. 5 a und 5 b zu erkennen. Die Verteilung der Abstände der im Verformungsintervall 6 betätigten Gleitgebiete (Fig. 6) zeigt, daß größere Abstände häufiger als im Bereich I (Fig. 3) auftreten. Im Gegensatz zur gleichmäßigen Feingleitung von Bereich I tritt jetzt

* Die Bezeichnung der Gleitsysteme und Gleitebenen ist wie in ¹², ¹⁷ und ²⁵.

²⁵ DIEHL, J., M. KRAUSE, W. OFFENHÄUSER u. W. STAUBWASSER: Z. Metallkde. 45, 489 (1954).

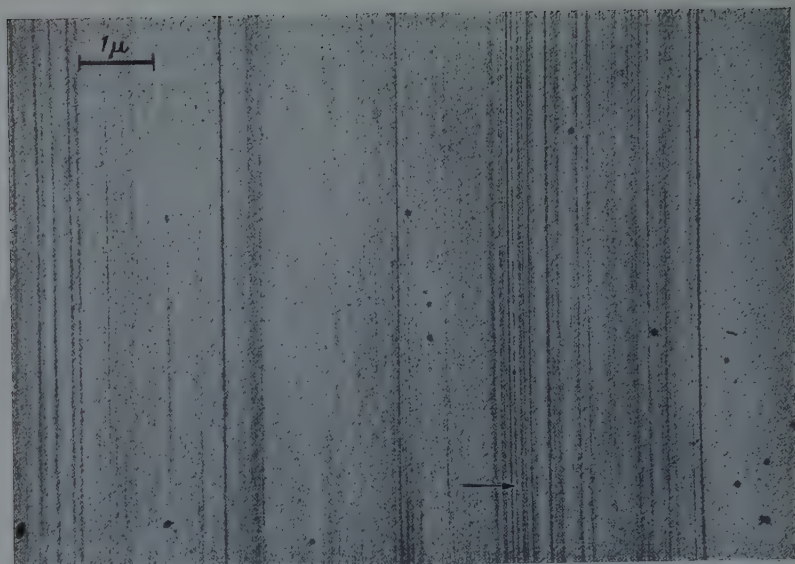
eine Gruppierung in Bereiche verschiedener Gleitliniendichte auf. Die Bereiche größerer Gleitliniendichte verlaufen oft nicht genau parallel zur Spur der Gleitebene mit der Oberfläche; die Ebene der Gruppen ist etwas zur Stabachse hin gedreht, wie bei den von CALNAN²⁶ und von MÜLLER und LEIBFRIED⁸ beschriebenen Striemen auf Aluminiumkristallen. Bei Mittellorientierung C 14 findet man keinen Zusammenhang zwischen der Gruppierung und dem Auftreten von Gleitung auf sekundären Systemen, wie er für die Striemen auf Aluminium von HONEYCOMBE²⁷ aufgefunden worden war. Bei Orientierung C 14 sind die gegenseitigen Abstände der Gruppen 5 bis 10 μ , bei Orientierung C 17 und C 32 2 bis 5 μ , bei C 32 treten parallel zu ihnen Bereiche von etwa 10 μ Breite auf, in denen (nach Erreichen der Symmetralen) Gleitung nach dem konjugierten System vorherrscht (Bänder zweiter Gleitung¹²). Die Gruppierung tritt auf elektronenmikroskopischen Bildern von nicht abpolierten Kristallen, auf denen alle vom Verformungsbeginn an gebildeten Gleitlinien vorhanden sind, kaum in Erscheinung. Die Fig. 5a und 5b zeigen, daß die Bildung neuer Gleitlinien vorwiegend am Rande vorhandener Gruppen und in Oberflächenbereichen entsteht, in denen im vorhergehenden Verformungsintervall nur wenige Gleitlinien gebildet worden waren; der Kristall gleitet also abwechselungsweise in Bereichen, die die Ausdehnung der beschriebenen Gruppen haben. Vergleicht man identische Gleitlinien auf Fig. 5a und 5b, so findet man, daß höchstens 5 % der nach dem ersten Verformungsintervall 5 mit 4,3 % Abgleitung vorhandenen Gleitlinien nach dem zweiten Intervall 6 mit 3,7 % Zusatzabgleitung eine größere Stufenhöhe aufweisen (ein Beispiel ist mit Pfeilen angezeichnet). Ob ein Längenzuwachs stattfindet oder nicht, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden. Ein Gleitgebiet kann sich im Verfestigungsbereich II in der Regel nur einmal betätigen.

3.4. Bereich III. Im Bereich III der Verfestigungskurve erfolgt die Gleitung zunächst wie in Bereich II durch Bildung von strukturierter Feingleitung. Die Länge der aktiven Gleitlinien, d.h. die Größe der neu betätigten Gleitgebiete, nimmt weiterhin ab. Dazu treten einige neue Erscheinungsformen, die miteinander verknüpft sind. (Man vergleiche dazu die Fig. 7a und 7b, die nach dem Verformungsintervall 7 bzw. 8 am Anfang von Bereich III aufgenommen sind.)

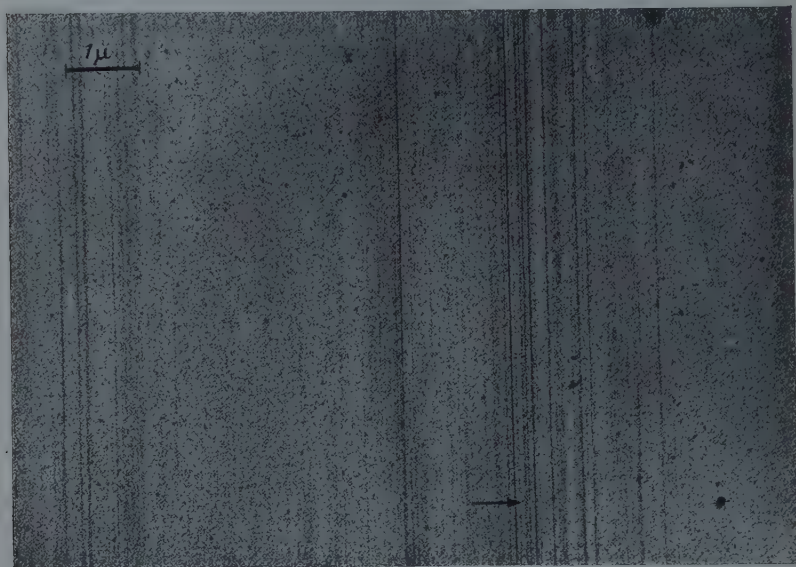
Erstens kann in vorhandenen Gleitgebieten bei weiterer Verformung neue Gleitung vor sich gehen, so daß Gesamtgleitschritte bis zu 100 Atomabständen auftreten (man vergleiche die auf beiden Figuren mit einem Pfeil gekennzeichnete Gleitlinie).

²⁶ CALNAN, E.A.: Acta crystallogr. **5**, 57 (1952).

²⁷ HONEYCOMBE, R.W.K.: J. Inst. Met. **80**, 45 (1951).



a



b

Fig. 5 a u. b. Strukturierte Feingleitung aus Bereich II. Ausschnitte aus Bildern mit etwa 50mal größerem Gesichtsfeld. Orientierung C 14. 10000fache Vergrößerung. a Gleitlinien, entstanden im Intervall 5 (Fig. 1). b Gleitlinien, entstanden im Intervall 6 (Fig. 1). In Fig. 5 a und b ist der gleiche Bereich der Kristalloberfläche abgebildet

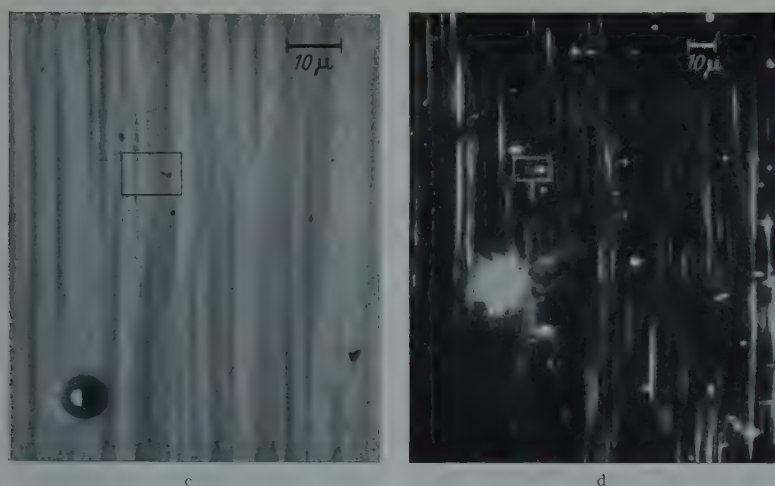


Fig. 5c u. d. Wie Fig. 5b, lichtmikroskopische Abbildung. Das Gesichtsfeld von Fig. 5b ist eingezeichnet.
c Abbildung mit Hellfeldbeleuchtung, 800fache Vergrößerung. d Abbildung mit Dunkelfeldbeleuchtung,
400fache Vergrößerung

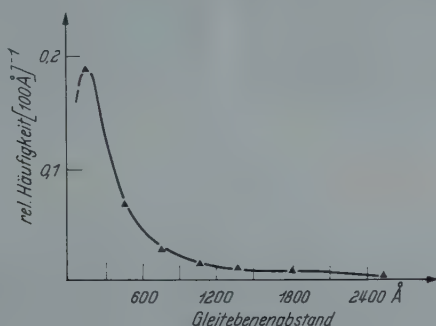


Fig. 6. Häufigkeitsverteilung der Abstände benachbarter Gleitebenen, die sich im Bereich II beim Durchlaufen des Verformungsintervalls 6 (Fig. 1) bestätigt haben

Zweitens entstehen auf der Kristalloberfläche Gleitstufen des Quergleitsystems (auf Fig. 7b innerhalb des eingezeichneten Kreises)* von der Art, die CAHN²⁸ und WILSDORF und KUHLMANN-WILSDORF⁵ auf Aluminium gefunden haben. Dabei verbinden sich die zur Gleitrichtung parallelen Berandungen der stark gegleitenen Gleitgebiete durch Gleitung auf der Quergleitebene miteinander. Um die Quergleitung im elektronenmikroskopischen Bild sichtbar zu machen, muß die Beschattungsrichtung so gewählt werden, daß die Projektion des Aufdampfstrahls auf der Präparatenebene den stumpfen Winkel zwischen der

* Da die Orientierung der Probenoberfläche bekannt ist, läßt sich nachweisen, daß diese Gleitstufen der Quergleitebene angehören.

²⁸ CAHN, R.W.: J. Inst. Met. **79**, 129 (1951).

Spur der Hauptgleitebene und der Spur der Quergleitebene etwa halbiert. Die Bildung von Gleitbändern, eine *dritte* für den Verfestigungs-

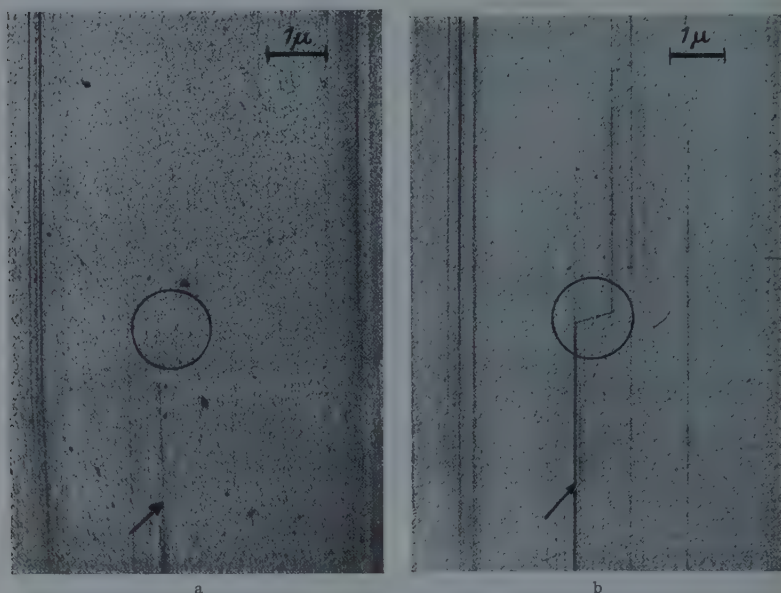


Fig. 7a u. b. Quergleitung und Wachstum einzelner Gleitstufen am Anfang von Bereich III. Orientierung C 14. 7500fache Vergrößerung. a Gleitlinien, entstanden im Intervall 7 (Fig. 1). b Gleitlinien, entstanden im Intervall 8 (Fig. 1). In Fig. 7a und b ist der gleiche Bereich der Kristalloberfläche abgebildet. Fig. 7a ist längs der schrägen Linie im unteren Bildbereich aus zwei Einzelaufnahmen zusammengesetzt



Fig. 8. Gleitbänder, entstanden im Bereich III im Verformungsintervall 10 (Fig. 1). Orientierung C 14. 9000fache Vergrößerung

bereich III charakteristische Erscheinungsform, deutet sich ebenfalls schon auf Fig. 7b an. Neben der gekennzeichneten Gleitlinie sind neue Gleitlinien mit gegenseitigen Abständen von 300 \AA entstanden.

Bei weiterer Verformung nimmt die Bildung von strukturierter Feingleitung zwischen den Gleitbändern ab. So sind nach dem Verformungsintervall 10 auf Fig. 8 fast ausschließlich Gleitbänder vorhanden. Die Abgleitung erfolgt durch Auftreten neuer Gleitstufen am

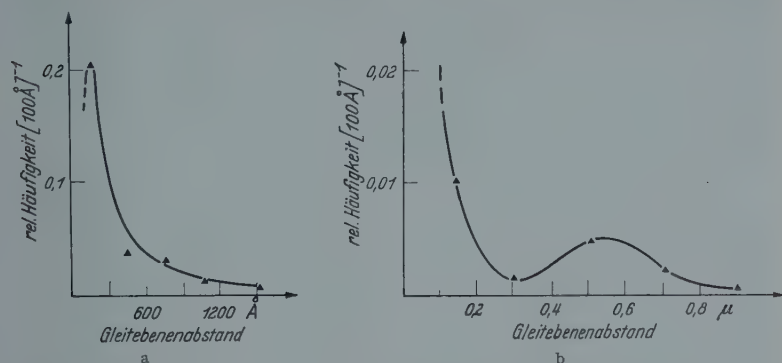


Fig. 9 a u. b. Häufigkeitsverteilung der Abstände benachbarter Gleitebenen, die sich im Bereich III beim Durchlaufen des Verformungsintervalls 10 (Fig. 1) betätigt haben. a Verteilung der Lamellenbreite in den Gleitbändern. b Verteilung der gegenseitigen Abstände der einzelnen Gleitbänder. Die beiden Figuren unterscheiden sich in den Koordinatenmaßstäben

Rande der Bänder und durch zunehmende Gleitung der einzelnen Gleitlinien in den Bändern. Die Verteilung der Abgleitung pro Gleitstufe (ermittelt aus der Stufendichte s') zeigt Fig. 10. Aus der Verteilung der Abstände der einzelnen Gleitgebiete ergibt sich die mittlere Lamellenbreite innerhalb der Gleitbänder zu etwa 300 Å (Fig. 9a). Ein zweites bei etwa 0,6 μ Gleitebenenabstand auftretendes Maximum entspricht den Abständen der einzelnen Bänder (Fig. 9b). Man findet gelegentlich innerhalb der Bänder und häufiger an ihren Enden (die einzelnen Linien eines Bandes enden innerhalb eines Bereichs von einigen μ) Spuren von Quergleitung zwischen den einzelnen Linien eines Bandes und zum Nachbarband hin.

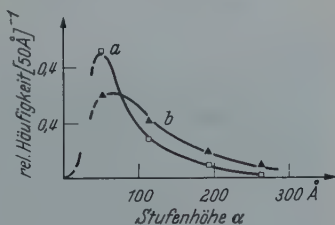


Fig. 10 a u. b. Häufigkeitsverteilung der Abgleitungen pro Stufe in den Gleitbändern, die sich a im Verformungsintervall 10 und b im Verformungsintervall 12 (Fig. 1) gebildet haben. Der mittlere Gleitschritt pro Stufe beträgt im Fall a etwa 55 und im Fall b etwa 50 Atomabstände

Bei noch höheren Verformungen, nach den Intervallen 11 und 12, tritt auf den Fig. 11a und 11b eine weitere für den Verfestigungsbe-
reich III charakteristische Besonderheit deutlich in Erscheinung, nämlich die in ¹⁴ und ¹⁵ sowie ¹⁷ beschriebene Fragmentierung der Gleitbänder. Die Gleitbänder setzen sich zusammen aus einzelnen, mit zunehmender Verformung immer kürzer werdenden Stücken, die in



Fig. 11 a. Fragmentierte Gleitbänder, entstanden im Bereich III im Verformungsintervall 11 (Fig. 1). Orientierung C 14. 3000fache Vergrößerung

Richtung der Gleitebenennormalen etwa $0,5 \mu$ voneinander versetzt sind. Die Enden dieser Gleitbandstücke oder Fragmente sind auf drei verschiedene Arten miteinander verbunden.

Im ersten Fall verlaufen mehrere deutlich sichtbare Stufen des Quergleitsystems zwischen den Enden der Fragmente (Stelle A auf Fig. 11).

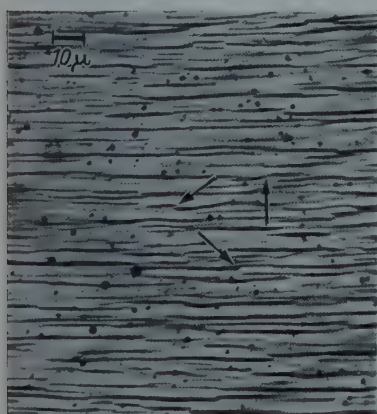
Im zweiten Fall befinden sich im Zwischengebiet kurze Gleitstufen des Hauptgleitsystems. Diese erzeugen auf der Probenoberfläche eine parallele Gleitstreifung, die sich vom Ende eines Fragments zum Anfang des nächsten hinzieht mit gleichen oder größeren Lamellenbreiten, wie sie innerhalb der Gleitbänder auftreten (Stelle B auf Fig. 11).

Im dritten Fall tritt an den Fragmentierungsstellen eine Gleitlinienanordnung auf, an der beide genannte Typen beteiligt sind, die Gleitstufen ziehen sich dann treppenförmig, zusammengesetzt aus Gleitstufen des Haupt- und Quergleitsystems, von einem Gleitband zum anderen (Stelle C auf Fig. 11).

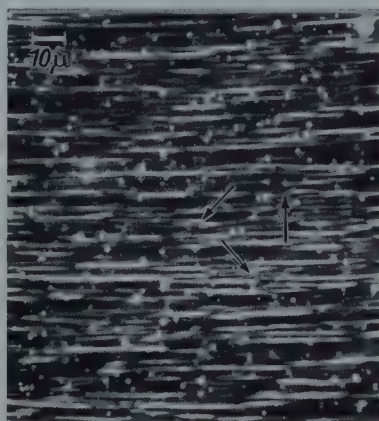
Alle drei Typen sind etwa gleich häufig. Wie Fig. 11 zeigt, tritt in Knickbändern vorzugsweise Typ B auf. Da Knickbänder nicht in den



Fig. 11b. Fragmentierte Gleitbänder, entstanden im Verformungsintervall 12 (Fig. 1). Orientierung C 14. 3000fache Vergrößerung. In Fig. 11a und 11b ist der gleiche Bereich der Kristalloberfläche abgebildet



c



d

Fig. 11c u. d. Lichtmikroskopische Abbildung des gleichen Bereichs der Kristalloberfläche, den Fig. 11b zeigt. c Abbildung mit Hellfeldbeleuchtung, 400fache Vergrößerung. d Abbildung mit Dunkelfeldbeleuchtung, 430fache Vergrößerung

Verfestigungsbereichen I und II, wohl aber im Bereich III beobachtet werden, scheint die Knickbandbildung ebenfalls ein Prozeß zu sein, der für den Bereich III charakteristisch ist.

Die Fig. 12 und 13 zeigen die Verteilungen der Gleitbandabstände und Gleitbandfragmentlängen, die nach dem Verformungsintervall 12 auftreten. Die zugehörigen Mittelwerte sind in Tabelle 3 zu finden. Die einzelnen Gleitlinien eines Gleitbandfragments sind im Mittel etwa 20% kürzer als die Fragmente selbst. Die Verteilung der Abgleitung pro Gleitstufe (Fig. 10) enthält nach dem Verformungsintervall 12 eine größere Anzahl großer Stufen als nach dem Intervall 10.

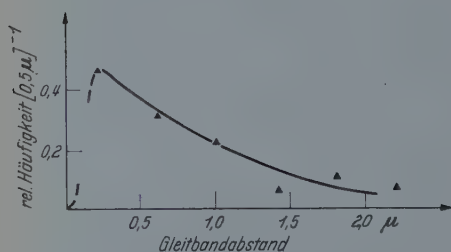


Fig. 12. Häufigkeitsverteilung der Abstände benachbarter Gleitbänder, die beim Durchlaufen des Verformungsintervalls 12 (Fig. 1) entstanden sind

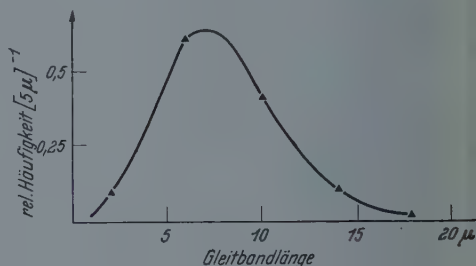


Fig. 13. Häufigkeitsverteilung der Längen von Gleitbandfragmenten, die beim Durchlaufen des Verformungsintervalls 12 (Fig. 1) entstanden sind

Von den Gleitbändern, die nach dem Verformungsintervall 11 mit Abgleitungszuwachs $\Delta a = 5\%$ auf Fig. 8a vorhanden sind, verändert sich die Hälfte beim Durchlaufen eines weiteren, gleich großen Abgleitungszuwachses von $\Delta a = 5\%$ (Intervall 12) nicht, während die

Tabelle 3. Gleitlinien und Gleitbänder aus Bereich III

Verformungsintervall (vgl. Fig. 1)	Abgleitung in % von — bis	Abgleitungsintervall Δa	Mittlerer Gleitbandebenenabstand * x [Å]	Mittlerer Gleitbandabstand [μ]	Mittlere Lamellenbreite in den Bändern [Å]	Zahl der Gleitlinien pro Band	Mittlere Länge der Gleitbandfragmente [μ]	Mittlere Länge der einzelnen Gleitlinien [μ]	Figur
10	38—47,5	0,095	860	0,6	300	3—10	14	11	10
12	59—69	0,10	1230	0,85	300	4—8	8,5	7	11b
14**	60—72	0,12		1,0	300	5—12	6	5	14b

* Ohne Berücksichtigung der Bündelung von einzelnen Gleitlinien zu Gleitbändern.

** Orientierung C 17.

andere Hälfte durch zunehmende Gleitung einzelner Stufen in den Gleitbändern und Bildung neuer Stufen am Rande der Bänder wächst. Außerdem entsteht eine Anzahl neuer Gleitbänder, so daß die Dichte

der Gleitbänder (Zahl der Gleitbänder, die eine zu ihnen senkrechte Bezugsgerade auf der Längeneinheit schneiden) nach Durchlaufen der zweiten genannten Zusatzverformung um etwa 20% zunimmt.

Das Gleitlinienbild der Orientierung C17 entspricht weitgehend dem der Mittelorientierung C14, doch sind bei gleichen Abgleitungen (jedoch höheren Schubspannungen — vgl. Intervall 13 und 14 von Fig. 1) die fragmentierten Stücke kürzer. Die Gleitbänder als Ganzes zeigen ein welliges Aussehen. Im Intervall 13

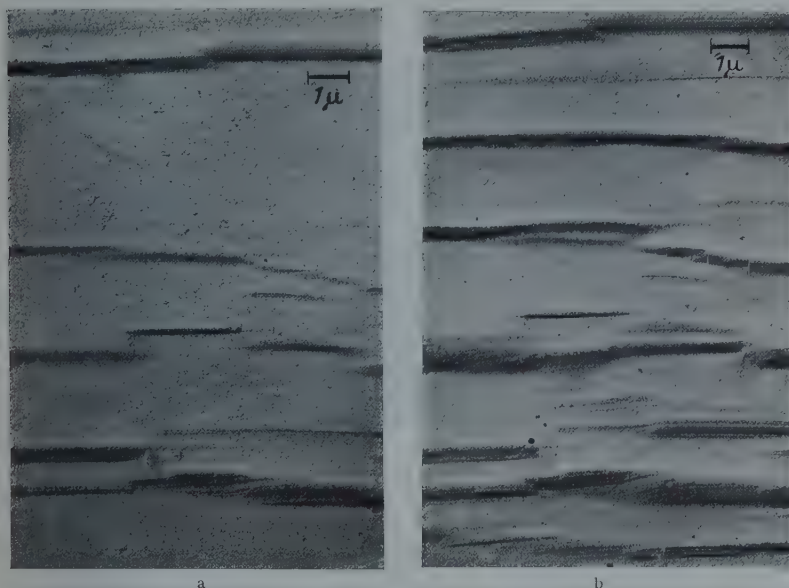


Fig. 14 a u. b. Fragmentierte Gleitbänder aus Bereich III. Ausschnitte aus Bildern mit etwa 50mal größerem Gesichtsfeld. Orientierung C 17. 5000fache Vergrößerung. a Gleitbänder, entstanden im Intervall 13 (Fig. 1). b Gleitbänder, entstanden im Intervall 14 (Fig. 1). In Fig. 14 a und b ist der gleiche Bereich der Kristalloberfläche abgebildet

(Fig. 14a) erreicht die Zugachse die Symmetrale $[100] - [111]$. Das im darauffolgenden Intervall 14 (Fig. 14b) neu auftretende konjugierte Gleitsystem trägt nur mit kurzen nicht gebündelten Gleitlinien zur Gleitung bei.

Im Gegensatz dazu tritt bei der Orientierung C32, die schon im Bereich II die Symmetrale erreicht hat, ab Beginn von Bereich III *symmetrische* Doppelgleitung ein in dem Sinne, daß das Hauptgleitsystem und das konjugierte Gleitsystem gleich lange und breite Gleitbänder ausbilden. Die einzelnen Gleitbandstücke sind bei vergleichbaren Abgleitungen länger als bei den oben besprochenen Orientierungen. So finden sich nach dem Verformungsintervall 16 von Fig. 1 (Fig. 15) Fragmente einer mittleren Länge von 14μ (andere Orientierungen vgl. Tabelle 3).

Aus Fig. 15 ist ferner zu entnehmen, daß die sekundären Gleitspuren an den fragmentierten Stellen des Hauptgleitsystems und des konjugierten Gleitsystems zueinander parallel sind. Dies zeigt anschaulich, daß an diesen Stellen tatsächlich das Quergleitsystem als sekundäres Gleitsystem auftritt, denn, wie schon WILSDORF und KUHLMANN-WILSDORF⁵ bemerkten, haben die beiden höchstbeanspruchten Gleitsysteme als Quergleitebene dieselbe Oktaederebene.

3.5. Vergleich elektronenmikroskopischer Bilder mit lichtoptischer Abbildung. Um lichtmikroskopische Untersuchungen der Gleitstreifung (z.B. von BLEWITT u. Mitarb.¹⁵, DIEHL¹² und REBSTOCK¹⁷) in unser elektronenmikroskopisch gewonnenes Bild der Gleitung einfügen zu können, wurden die Kristalloberflächenbereiche, von denen die oben beschriebenen elektronenmikroskopischen Bilder aufgenommen wurden, mit dem Lichtmikroskop untersucht. Dazu stand ein Metallmikroskop „Panphot“ der Firma E. Leitz zur Verfügung.

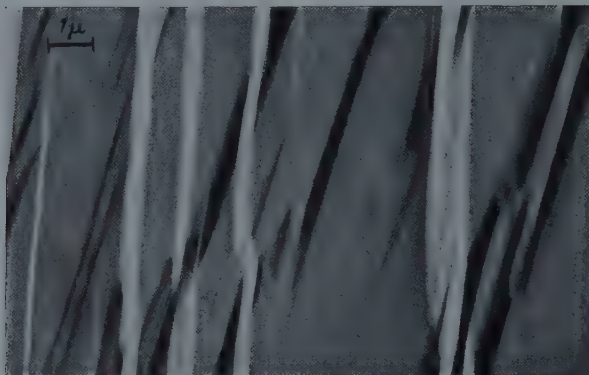


Fig. 15. Symmetrische Bildung von Gleitbändern, entstanden im Verformungsintervall 16. Orientierung C32. 5000fache Vergrößerung

Im Verfestigungsbereich I sind lichtoptisch *nur* bei sehr günstiger Dunkelfeldbeleuchtung einzelne schwache Linien sichtbar. Diese konnten nicht eindeutig den Linien der im elektronenmikroskopischen Bild sichtbaren gleichmäßigen Feingleitung zugeordnet werden.

Im Bereich II erhält man mit senkrecht auffallender Hellfeldbeleuchtung ein kontrastarmes Bild; dagegen wird mit schräg auffallender Hellfeldbeleuchtung (Auflicht-Illuminator mit Prisma oder Halbblende) die Gruppierung der Gleitlinien auf der mit strukturierter Feingleitung bedeckten Oberfläche deutlich abgebildet. Man vergleiche dazu Fig. 5c mit Fig. 5b. Das Hellfeldbild kann dem elektronenmikroskopischen Bild leicht zugeordnet werden; den dunklen Streifen entsprechen Gebiete hoher Gleitliniendichte.

Mit Dunkelfeldbeleuchtung werden im Bereich II einzelne Linien sichtbar (Fig. 5d). Auf dem elektronenmikroskopischen Bild findet man an den entsprechenden Stellen entweder eine schmale ($0,5\ \mu$ breite) Gleitliniengruppe der in § 3.3 beschriebenen Art oder einige zufällig dicht beieinanderliegende starke Einzellinien. In beiden Fällen ist die auf dem Dunkelfeldbild sichtbare Linie etwa 1,5 bis 2mal länger als die einzelnen Gleitstufen des betreffenden Oberflächenbereichs.

Breite Gleitliniengruppen und Gebiete geringerer Gleitliniendichte, die im Hellfeldbild noch eine Tönung ergeben, treten bei vergleichbaren Objektivaperturen im Dunkelfeldbild mitunter gar nicht oder nur sehr schwach in Erscheinung.

Von nicht abpolierten Kristallen, auf denen die gesamte vom Verformungsbeginn an gebildete Gleitstreifung vorhanden ist, erhält man im Bereich II weder mit Hellfeld- noch mit Dunkelfeldbeleuchtung befriedigend scharfe Bilder. Mit leicht defokussiertem Mikroskop ist zwar

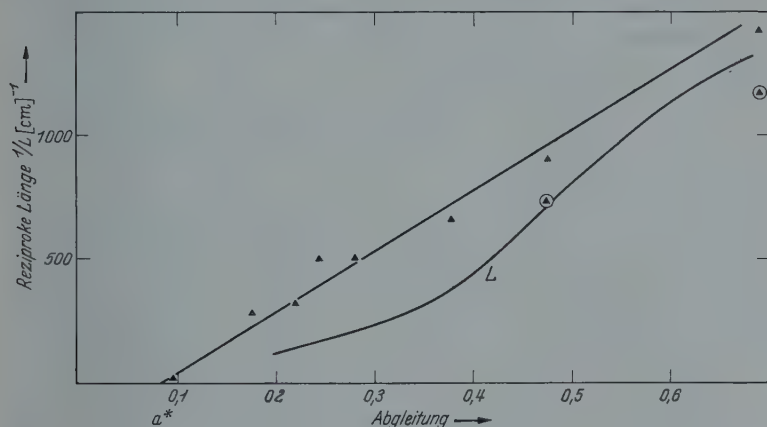


Fig. 16. Reziproke Länge der aktiven Gleitlinien; aufgetragen über der Gesamtabgleitung am Ende der Intervalle, in denen sie entstanden sind. Orientierung C 14. ▲ Elektronenmikroskopisch bestimmte reziproke Länge der einzelnen Gleitlinien; (●) elektronenmikroskopisch bestimmte reziproke Länge der Gleitbandfragmente; L lichtmikroskopisch mit Dunkelfeldabbildung bestimmte reziproke Länge nach REBstock¹⁷

die Gleitstreifung sichtbar, doch feinere Einzelheiten werden nicht aufgelöst.

Im Bereich III werden auf abpolierten Kristallen nach einer Zusatzverformung mit Hellfeld- und Dunkelfeldbeleuchtung scharfe, zum Teil wellige und zum Teil voneinander abgesetzte Linien sichtbar, die leicht mit einzelnen Gleitbandfragmenten identifiziert werden können (Fig. 11c und 11d). Im Hellfeldbild sind Andeutungen von sekundärer Gleitung in den fragmentierten Stellen zu erkennen. Doch lassen sich die drei Fragmentierungstypen nur auf dem elektronenmikroskopischen Bild unterscheiden.

In Fig. 16 ist die reziproke Länge der aktiven Gleitlinien über der Gesamtabgleitung am Ende der Intervalle, in denen sie entstanden sind, aufgetragen. Zum Vergleich ist eine von REBstock¹⁶ aus Dunkelfeldbildern von Kristallen derselben Orientierung C 14 gewonnene Kurve mit aufgetragen. Aus dem oben genannten Grund hat die durch die elektronenmikroskopischen Meßpunkte gelegte Gerade im Verfestigungsbereich II den doppelten Anstieg wie die aus lichtoptischen Messungen

resultierende Kurve. Da nach § 3.4 die Längen der einzelnen Gleitlinien kürzer sind als die Gleitbandfragmentlängen, liegt die mit dem Elektronenmikroskop gewonnene Gerade auch im Bereich III über der lichtmikroskopischen Kurve.

§ 4. Diskussion

4.1. Bereich I. Wie schon erwähnt, wurden bei anderen elektronenmikroskopischen Arbeiten nicht nur die in einem definierten Verformungsintervall nach Abpolieren der Probe neu entstandenen Gleitlinien, sondern alle vom Verformungsbeginn an gebildeten Gleitlinien untersucht. Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Abpoliermethode läßt jedoch detaillierte Einzelheiten des Gleitvorgangs zutage treten, die auf Bildern von nicht abpolierten Kristallen infolge der Vermischung der Oberflächenerscheinungen aus verschiedenen Verformungsbereichen überdeckt werden.

So finden wir — abweichend von Resultaten anderer Untersuchungen — im Bereich I gleichmäßige Feingleitung mit *sehr langen* Gleitlinien. Die Gleitung breitet sich also unbehindert über die ganze Gleitebene oder über große Gebiete in ihr aus. Denselben Schluß zieht man (vgl. ¹² und ²²) aus der Abhängigkeit des Verfestigungsanstiegs und der Ausdehnung des Bereichs I vom Kristalldurchmesser, die besonders von SUZUKI u. Mitarb. ²⁹ untersucht worden ist. Eine Behinderung der Gleitung, wie sie in reinen Metallen etwa durch Gleitung in sekundären Systemen hervorgerufen werden kann, tritt offenbar nicht oder nur in geringem Ausmaß auf. Das Gleitverhalten ist demnach ähnlich dem der hexagonalen Metalle, in denen nur eine Gleitebene vorhanden ist; und unser Befund über die Gleitlinienlänge entspricht der z.B. an Zink gemachten Feststellung (man vgl. HAASEN und LEIBFRIED ³⁰), daß einzelne Gleitlinien um den ganzen Kristallumfang zu verfolgen sind.

Die von WILSDORF und KUHLMANN-WILSDORF ⁵ mitgeteilten Zahlen über die Elementarstruktur (vgl. § 1) stimmen der Größenordnung nach überein mit unseren Befunden an Gleitlinien, die im Bereich II entstanden sind. Sie dürfen also nicht mit theoretischen Vorstellungen über den Beginn der Gleitung in Verbindung gebracht werden, wie dies in der Literatur mehrfach geschehen ist. Nehmen wir dagegen für jede Gleitlinie von Fig. 3 b am Ende des Bereichs I eine Versetzungsquelle in Anspruch, so werden dazu nach den Werten von Tabelle 1 höchstens $7 \cdot 10^7$ Quellen/cm³ benötigt, eine Zahl, die im Gegensatz zu der in ¹¹ aus den experimentellen Zahlenwerten über die Elementarstruktur abgeleiteten Quellendichte von $2 \cdot 10^{11}$ Quellen/cm³ von der Versetzungsdichte der

²⁹ SUZUKI, H., S. IKEDA u. S. TAKEUCHI: J. Phys. Soc. Japan **11**, 383 (1956).

³⁰ HAASEN, P., u. G. LEIBFRIED: Fortsch. d. Physik **2**, 73 (1954).

Grundstruktur des unverformten Kristalls gut gedeckt werden kann (vgl. SEEGER³¹).

4.2. Bereich II. Charakteristisch für den Bereich II erscheinen uns zwei Befunde: erstens das Auftreten von abgegrenzten Gleitgebieten, deren Größe mit zunehmender Verformung abnimmt, zweitens der nach Tabelle 2 nahezu konstante mittlere Gleitschritt pro Gleitgebiet von 20 Versetzungen.

Die abnehmende Größe der Gleitgebiete trat bisher nur in licht-optischen Untersuchungen von BLEWITT u. Mitarb.¹⁵ und REBSTOCK¹⁷ in Erscheinung, bei denen die Abpoliermethode verwendet wurde. Die quantitative Zuordnung dieser Beobachtungen zu den elektronenmikroskopischen wurde in § 3.5 gegeben.

NOGGLE⁶ und NOGGLE und KOEHLER⁷, die die Gleitlinienbildung auf zugverformten Aluminium-Kristallen elektronenmikroskopisch untersuchten (die Kristalle weisen bei 4° K und bei 78° K einen ausgeprägten Verfestigungsbereich II auf), fanden in Bereich II für die Zahl der Gleitschritte pro Gleitstufe Werte, welche quantitativ gut mit den von uns beobachteten übereinstimmen. Bei 4° K tritt nur Feingleitung auf, es ergeben sich in einem Bereich, in dem die Schubspannung von 2,18 auf 4,9 kp/mm² wächst, Abgleitungen pro Stufe zwischen 46 Å und 99 Å mit einem Mittelwert von 65 Å (= 23 Versetzungen)*. Bei 78° K bildet sich im Bereich II Feingleitung mit einer mittleren Abgleitung pro Stufe von 56 Å (= 19 Versetzungen).

Die theoretischen Vorstellungen über den Gleitmechanismus im Bereich II (und III) wurden von SEEGER, DIEHL, MADER und REBSTOCK¹⁴ und SEEGER²² bereits ausführlich mitgeteilt. Demnach beginnt der Bereich II dann, wenn in genügend vielen sekundären Gleitsystemen die Schubspannung so groß ist, daß Gleitung in ihnen einsetzt. Im Einklang damit werden ab Beginn von Bereich II, wie in § 3.3 erwähnt, auf der Kristalloberfläche Spuren von sekundären Gleitsystemen beobachtet. Die auf sekundären Gleitebenen erzeugten Versetzungen bilden zusammen mit den Versetzungen der Hauptgleitebene Gleithindernisse, nämlich nicht gleitfähige Lomer-Cottrell-Versetzungen, die die Hauptgleitebene in $\langle 110 \rangle$ -Richtungen durchziehen. Sie begrenzen die Laufwege der aus einer Frank-Read-Quelle entstehenden Versetzungen. In

* Bei höheren Verformungen, nach einer Schubspannung von 6,33 kp/mm² wurden allerdings Abgleitungen pro Stufe von 134 Å beobachtet. Wir benützen für unsere Diskussion nur diejenigen Meßwerte (z. B. aus Fig. 17b der Arbeit von NOGGLE und KOEHLER⁷), die mit Sicherheit dem Verfestigungsbereich II zugeordnet werden können und kommen dadurch zu anderen Folgerungen als die Verfasser selbst. Im Hinblick auf die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit würden wir die in Fig. 17a der genannten Arbeit sichtbaren systematischen Abweichungen von der konstanten Lamellenbreite als reell interpretieren.

³¹ SEEGER, A.: Z. Naturforsch. 9a, 758 (1954).

jedem Gleitgebiet werden im Mittel $n = 20$ Versetzungsringe gebildet, die an den Hindernissen aufgestaut werden. Andauerndes geringes Mitgleiten der sekundären Gleitsysteme erhöht im Bereich II die Hindernisdichte stetig, so daß die Größe der Gleitgebiete mit zunehmender Verformung abnimmt und die räumliche Dichte der aufgestauten Gruppen zunimmt. Die elastischen Spannungsfelder dieser Aufstauungen ergeben mit der Bezeichnung von SEEGER³¹ den Anteil θ_G des Verfestigungsanstiegs, der nach DIEHL¹² im Bereich II ausschlaggebend ist. In § 4.4 und in ¹⁴ und ²² wird gezeigt, daß dieses Modell mit den beobachteten Verfestigungskenngrößen und Oberflächenerscheinungen konsistent ist.

Von FRIEDEL³² wurde ein anderes Modell vorgeschlagen, nach welchem am Beginn von Bereich II einmal sehr viele Lomer-Cottrell-Versetzungen gebildet werden. Während des weiteren Gleitens werden in den in ihrer Ausdehnung unveränderten Gleitgebieten andauernd neue Versetzungen gebildet. Diesem Modell widersprechen die beiden oben genannten charakteristischen Oberflächenbefunde und insbesondere die Beobachtung, daß die Abgleitung einzelner Gleitgebiete bei einer Zusatzverformung nur sehr selten zunimmt.

4.3. Bereich III. Im Bereich III finden wir als wesentliche Oberflächenerscheinungen die Quergleitung, die Bildung großer Oberflächenstufen und die Bildung und Fragmentierung von Gleitbändern.

Die Autoren von elektronenmikroskopischen Untersuchungen von Aluminium geben an, daß verhältnismäßig wenig oder gar keine Quergleitung gefunden wurde. NOGGLE⁶ und NOGGLE und KOEHLER⁷ fanden keine Quergleitung außer in der Umgebung von Ätzgrübchen, wo inhomogene Spannungen vorhanden sind. In den Endbereichen der Gleitbänder trat nur der Fragmentierungstyp B (§ 3.4) auf. WILSDORF und KUHLMANN-WILSDORF⁵ berichten über Quergleitung auf einigen der von ihnen untersuchten Proben. Dabei wurden die Fragmentierungstypen A und B gefunden.

Wir glauben, daß diese Abweichungen von unseren Befunden nicht so sehr auf den Unterschied zwischen Aluminium und Kupfer, sondern überwiegend auf die verwendeten Beobachtungsmethoden zurückzuführen sind. Die Spuren der Quergleitung sind relativ schwach, damit sie deutlich sichtbar werden, muß daher der früher gebildete Gleitlinienuntergrund abpoliert werden; die Beschattungsrichtung ist so zu wählen, daß die Gleitstufen des Quergleitsystems mindestens denselben Kontrast bekommen wie diejenigen des Hauptgleitsystems.

KUHLMANN-WILSDORF und WILSDORF⁹ berichten, daß bei Raumtemperatur die Elementarstrukturlinien auf polykristallinem Kupfer klarer und tiefer sind und mehr zur Abgleitung beitragen als bei Aluminium. Durch indirekten Vergleich mit lichtmikroskopischen

³² FRIEDEL, J.: Phil. Mag. **46**, 1169 (1955).

Beobachtungen wird gezeigt, daß Gleitbänder erst nach etwa 4% Dehnung (entsprechend einer Zugspannung von $7,5 \text{ kp/mm}^2$) auftreten. Diese Beobachtungen sind im Einklang mit unseren, wenn wir die Elementarstruktur mit der im Bereich II gebildeten strukturierten Feingleitung identifizieren.

Aus dem Kürzerwerden der einzelnen Gleitlinien geht hervor, daß im Bereich III der für den Bereich II angegebene Mechanismus weiterwirkt. Die nach Überschreiten der Einsatzspannung von Bereich III dazutretenden charakteristischen Erscheinungsformen hängen durch die *thermisch aktivierte Quergleitung* von Schraubenversetzungen miteinander zusammen. Eine ausführliche Diskussion der dabei ablaufenden Vorgänge wurde von DIEHL, MADER und SEEGER¹³, SEEGER³³ und SEEGER, DIEHL, MADER und REBSTOCK¹⁴ gegeben. Wir können sie in folgender Weise zusammenfassen:

Einzelne Schraubenversetzungen der Versetzungsringe, die an die das Gleitgebiet begrenzenden Lomer-Cottrell-Versetzungen angepreßt werden, können die aufgestaute Gruppe verlassen und in die Quergleitebene überwechseln. Dort werden sie zunächst von den anderen Schraubenversetzungen der Aufstauung weiter abgestoßen und können dann entweder nach einiger Entfernung in die Hauptgleitebene zurückkehren und dort als Frank-Read-Quelle dienen (doppelte Quergleitung) oder auf eine Schraubenversetzung entgegengesetzten Vorzeichens in einer anderen Aufstauung treffen und sich mit ihr annihilieren. In beiden Fällen kann die aus der Aufstauung entwichene Versetzung aus der Quelle ersetzt werden, es kann schließlich eine ganze Reihe von Schraubenversetzungen nachfolgen. Diese geben Anlaß zu dem Wachstum einzelner Gleitlinien über die der aufgestauten Anzahl $n = 20$ entsprechenden Stufenhöhe hinaus und zu den Gleitstufen des Quergleitsystems, die besonders in den Fragmentierungsstellen sichtbar sind.

Wir vermuten, daß die in der Hauptgleitebene zurückbleibenden Stufenversetzungen nach einem Vorschlag von SEEGER²² für die Bildung von Knickbändern verantwortlich sind.

Von FRIEDEL³² und COTTRELL³⁴ wurde ein anderer Mechanismus für den Bereich III vorgeschlagen. Infolge des Zusammenwirkens von thermischer Energie und der Spannungsüberhöhung an der Spitze der Aufstauungen sollten die das Gleitgebiet eingrenzenden Lomer-Cottrell-Versetzungen in gleitfähige Einzelversetzungen dissoziieren. Die aufgestauten Gruppen könnten dann die Hindernisse durchbrechen; die in einer Gleitebene von der Gleitung erfaßten Gebiete sollten sich vergrößern und miteinander verbinden. Auf der Kristalloberfläche sind daher große Gleitstufen zu erwarten, deren Länge mit der Abgleitung zunimmt.

³³ SEEGER, A.: Verformung und Fließen des Festkörpers, S. 90. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956.

³⁴ COTTRELL, A.H.: Verformung und Fließen des Festkörpers, S. 33. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956.

Aus den Ausführungen in § 3.4 geht hervor, daß unsere Beobachtungen nicht mit der zuletzt genannten Vorstellung, wohl aber mit dem Quergleitungsmodell im Einklang sind.

4.4. Quantitative Diskussion von Bereich II*. Zum Abschluß soll die quantitative Übereinstimmung von Schlüssen aus Gleitlinienbildern und aus der Verfestigungskurve besprochen werden. Eine Gleitlinie ist die Spur eines Gleitgebietes auf der Kristalloberfläche. Die einzelnen Versetzungen, die das Gleitgebiet als Grenze zwischen dem abgeglittenen und nicht abgeglittenen Gebiet beranden, halten infolge ihrer elastischen Abstoßung gewisse von ESHELBY, FRANK und NABARRO³⁵ berechnete Abstände voneinander ein. Wir fassen sie zu einer Gruppe zusammen, die dort lokalisiert werden soll, wo auf dem elektronenmikroskopischen Bild die Gleitlinie aufhört. Eine Gleitlinie verliert zu ihrem Ende hin auf einem Viertel ihrer Gesamtlänge an Stufenhöhe. Die Auflösungsgrenze liegt bei einer Stufenhöhe, die etwa 8 Atomabständen entspricht; das unterhalb dieser Grenze auslaufende Ende der Linie bleibt unsichtbar. So erscheint es gerechtfertigt, die sichtbare Linienlänge als mittleren Durchmesser der Versetzungsschleifen eines Gleitgebietes in der zur Gleitrichtung senkrechten Richtung zu setzen. Er wird wie in¹⁴ und²² mit L_2 bezeichnet. Die Ausdehnung des Gleitgebietes parallel zur Gleitrichtung ist nach § 3.2 doppelt so groß, die Fläche des Gleitgebietes beträgt also ungefähr $2L_2^2$.

Wir bestimmen die räumliche Dichte Z der Gleitgebiete als Funktion der Abgleitung a . Von den während eines Abgleitungsintervalls Δa neugebildeten Gleitgebieten wurden bei der Bestimmung der Gleitliniendichte nach § 3.2 auf der Bezugsgeraden alle Gleitgebiete mitgezählt, deren Mittelpunkt senkrecht zur Gleitrichtung innerhalb des Abstandes $L_2/2$ und parallel zur Gleitrichtung innerhalb des Abstandes L_2 von der Bezugsgeraden liegen; die Mittelpunkte liegen also innerhalb eines Zylinders mit der Grundfläche $2L_2^2$. Der mittlere Abstand der neugebildeten Gleitgebiete beträgt x . Damit wird der Zuwachs an Gleitgebieten pro Volumeneinheit in dem betrachteten Abgleitungsintervall

$$\Delta Z = \frac{1}{2L_2^2 \cdot x}.$$

Aus Tabelle 2 ist zu entnehmen, daß das Produkt aus mittlerem Gleitgebiet-Abstand und Abgleitungszuwachs

$$x \cdot \Delta a = \text{const} = 50 \text{ \AA} = X.$$

ist. [Das Produkt ist gleich dem Gleitschritt pro Gleitgebiet, sofern dieser für alle Gebiete gleich groß ist, d.h. solange der Unterschied zwischen Gleitliniendichte s und Stufendichte s' (§ 3.2) vernachlässigbar ist.] Aus Fig. 16 entnehmen wir den Zusammenhang zwischen L_2 und a

$$L_2 = \frac{A_2}{(a - a^*)} \quad (A_2 \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}, a^* \approx 0,1).$$

Damit wird

$$\Delta Z = \frac{(a - a^*)^2}{2A_2^2 \cdot X} \cdot \Delta a$$

und

$$Z(a - a^*) = \frac{(a - a^*)^3}{6A_2^2 \cdot X} \quad \text{Gleitflächen/cm}^3.$$

* Man vergleiche zu den hier behandelten Fragen ¹⁴ und ²².

³⁵ ESHELBY, J.D., F.C. FRANK u. F.R.N. NABARRO: Phil. Mag. **42**, 351 (1952).

Wie erwähnt, ist jedes Gleitgebiet vom Umfang $2(L_2 + 2L_2) = 6L_2$ von $n = 20$ Versetzungen berandet. Diese erhöhen die Versetzungsdichte im Bereich II um

$$\varrho(a - a^*) = n \cdot 6L_2 \cdot Z(a - a^*) = n \frac{(a - a^*)^2}{A_2 \cdot X}.$$

Am Ende von Bereich II ergibt sich [für $(a - a^*) = 0,2$] $\varrho = 4 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$. Dies stimmt der Größenordnung nach überein mit röntgenographisch gewonnenen Ergebnissen (man vgl. HIRSCH³⁶).

Faßt man die Anzahl n der aufgestauten Versetzungen, die ein Gleitgebiet umranden, zu einer Versetzung mit dem Burgers-Vektor nb zusammen und betrachtet man die elastische Wechselwirkung der Stufen- bzw. Schraubenanteile dieser Versetzungen, so erhält man, wie in ¹⁴ und ²² gezeigt wurde, im Bereich II eine lineare Verfestigungskurve, deren Verfestigungsanstieg in folgender Weise berechnet werden kann. Der mittlere Abstand etwa der Schraubenanteile ist $1/\sqrt{2L_2 \cdot Z}$. Sie ergeben eine Amplitude der inneren Spannungen (τ_G Feld) von

$$\tau_G \approx \frac{n \cdot b \cdot G}{2\pi} \cdot \sqrt{2L_2 \cdot Z} = \frac{n \cdot b \cdot G}{2\pi \cdot \sqrt{3} A_2 \cdot X} (a - a^*).$$

Da nach ¹², ¹⁴ und ¹⁷ spannungsabhängige Schneidprozesse nur einen geringen Anteil zur Verfestigung ergeben, ist mindestens diese Spannung aufzuwenden, um eine weitere Versetzung durch das Spannungsgebirge zu bewegen. Man erwartet also als Verfestigungsanstieg im Bereich II

$$\Theta_G \approx \frac{n \cdot b \cdot G}{2\pi \cdot \sqrt{3} A_2 \cdot X}.$$

Mit den aus Gleitlinienbildern gewonnenen oben angegebenen Daten ergibt sich für die Orientierung C14

$$\Theta_{\text{Gleitlinien}} \approx 14,5 \text{ kp/mm}^2,$$

während DIEHL ¹² für diese Kristalle aus Verfestigungsmessungen

$$\Theta = 13,5 \text{ kp/mm}^2$$

findet. Trotz der vereinfachenden Rechnung ist die Übereinstimmung gut. Wir dürfen wohl annehmen, daß alle wesentlichen Oberflächenerscheinungen mit dem Elektronenmikroskop erfaßt worden sind und daß diese charakteristisch sind für die Vorgänge im Innern des Materials.

Im Bereich III bilden sich weiterhin Gleitgebiete abnehmender Größe. Wir nehmen an, daß an ihrem Rand weiterhin Aufstauungen von je 20 Versetzungen vorhanden sind, deren Wechselwirkung für die Verfestigung maßgebend ist. Annihilieren von Versetzungen nach Quergleitung ermöglicht jedoch größere Gleitschritte in einzelnen Gleitgebieten als 20 Atomabstände. So kann ein bestimmter Abgleichszuwachs schon nach Neubildung einer geringeren Anzahl von Gleitgebieten, also nach einem geringeren Verfestigungszuwachs erreicht werden als im Bereich II. (Nach Tabelle 3 nimmt X im Bereich III mit zunehmender Verformung zu. Damit wächst Z mit einer geringeren Potenz von a als a^3 , entsprechend wächst τ weniger als proportional zu a .) Der Verfestigungsanstieg nimmt somit im Bereich III ab in Übereinstimmung mit den Verfestigungsdaten.

Nach LEIBFRIED³⁷ kann man die Zahl n der Versetzungen, die eine Quelle in einem Gleitgebiet vorgegebener Größe erzeugen kann, berechnen. Sie ist proportional zur äußeren Schubspannung und zum Durchmesser des Gleitgebietes. Da

³⁶ HIRSCH, P.B.: Progr. Met. Phys. **6**, 236 (1956).

³⁷ LEIBFRIED, G.: Z. angew. Phys. **6**, 251 (1954).

nach unseren Beobachtungen im Bereich II die Schubspannung und die aktive Gleitlinienlänge — wir setzten sie gleich dem Durchmesser der Gleitgebiete — umgekehrt proportional zueinander sind, erwartet man nach der Rechnung von LEIBFRIED eine konstante Anzahl n atomarer Gleitschritte. SEEGER²² zeigte, daß diese Anzahl als obere Grenze für die in den Aufstauungen vorhandene Versetzungszahl anzusehen ist. Mit unserem experimentell aufgefundenen Zusammenhang zwischen Abgleitung (und damit Schubspannung) und Gleitlinienlänge erhält man für diese obere Grenze den Wert $n = 37$, was mit dem aus den Stufenhöhen ermittelten Wert $n = 20$ in Einklang ist. NOGGLE⁶ und NOGGLE und KOEHLER⁷ finden auf Aluminium bei tiefen Temperaturen im Bereich II mittlere Stufenhöhen, die ebenfalls einer Gleitung um etwa 20 Atomabstände entsprechen. Beide Zahlen sind in sehr guter Übereinstimmung mit theoretischen Abschätzungen von SEEGER²², nach denen man bei allen kubisch flächenzentrierten Metallen im Bereich II aufgestaute Gruppen von nicht mehr als etwa 20 Versetzungen erwartet. Diese Grenze ergibt sich aus der Betrachtung der mechanischen Stabilität der aufgestauten Gruppen bei tiefen Temperaturen, bei denen von thermisch aktivierten Vorgängen abgesehen werden kann.

Herrn Professor Dr. U. DEHLINGER danke ich sehr für sein förderndes Interesse an der vorliegenden Arbeit, Herrn Dozent Dr. A. SEEGER und Herrn Dr. J. DIEHL für zahlreiche theoretische und experimentelle Anregungen. Fräulein M. RAPP danke ich für Mithilfe bei präparativen und photographischen Arbeiten. Ferner danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Geräten, insbesondere des Elektronenmikroskops und eines Metallmikroskops.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Erlangen

Messung der Korrelation zwischen β - und zirkular polarisierter γ -Strahlung an Co^{60} , Zr^{95} und Sb^{124}

Von

H. APPEL und H. SCHOPPER

(Eingegangen am 11. Juli 1957)

Die infolge der Paritätsverletzung auftretende zirkulare Polarisation der einem β -Zerfall folgenden γ -Strahlung wurde bei Co^{60} , Zr^{95} und Sb^{124} gemessen. Die sich daraus ergebenden Folgerungen für die β -Wechselwirkung werden diskutiert.

Da die Parität bei den schwachen Wechselwirkungen nicht erhalten wird, besitzen die unmittelbar nach einem β -Zerfall emittierten γ -Quanten im allgemeinen eine zirkulare Polarisation. Dieser Effekt wurde von LEE und YANG [1] vorhergesagt und von einem der Verfasser [2] erstmalig sowohl bei Elektronen- als auch Positronen-Emission beobachtet. Solche durch die Nichterhaltung der Parität hervorgerufenen Effekte sind aber auch besonders dazu geeignet, neue Aussagen über die Art der β -Wechselwirkung zu gewinnen. Es wurden daher Messungen an weiteren Nukliden durchgeführt.

Die Meßanordnung entspricht weitgehend der früher benutzten [2], abgesehen von einigen Verbesserungen (Koinzidenzauflösung $2\tau = 2 \cdot 10^{-8}$ sec). Die zirkulare γ -Polarisation wird durch Vorwärtsstreuung an magnetisiertem Eisen nachgewiesen. Die Koinzidenzzahl N_k und die β - und γ -Einzelzählraten N_β bzw. N_γ wurden gleichzeitig gemessen. Das Magnetfeld wurde alle 5 min umgepolt. Daraus wurde die prozentuale Änderung der Koinzidenzzahl E unter Berücksichtigung der zufälligen Koinzidenzen berechnet. Zum Vergleich mit der Theorie wurde daraus der Anisotropiekoeffizient $\alpha = E/[2f |\sigma_p/\sigma_0| \cdot (v/c) \cos \Theta]$ berechnet. Die prozentuale Zahl der im Eisen ausgerichteten Elektronen f beträgt bei Sättigung etwa 8%. Das effektive Verhältnis σ_p/σ_0 wurde durch graphische Integration für die verwendeten Geometrien berechnet. Ein mittleres (v/c) wurde aus der Form des zu diesem Zweck gemessenen β -Spektrums und der Diskriminatoreinstellung gewonnen. Der mittlere Winkel Θ zwischen der β - und γ -Richtung liegt für die verschiedenen hier untersuchten Nuklide zwischen 150° und 155° .

Zunächst wurden Messungen an Co^{60} durchgeführt, um nach Möglichkeit für α einen genaueren Wert als bisher [2], [3], [4] zu erhalten und um die Apparatur zu überprüfen. Anschließend wurden Zr^{95} und Sb^{124} untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 angegeben.

Der für Co^{60} gefundene Wert für α stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit demjenigen überein, den man aus $C_T = -C'_T$ und $C_A = C'_A = 0$ oder $C_A = +C'_A$ erhält. Dies steht nicht in Widerspruch mit der Zweikomponententheorie [5] bis [8], doch scheinen andere Experimente gegen diese zu sprechen [9]. Eine genaue Überprüfung der Beziehung

$$\frac{2 \operatorname{Re} \{C_T C_T'^* - C_A C_A'^*\}}{|C_T|^2 + |C_T'|^2 + |C_A|^2 + |C_A'|^2} \approx -1$$

ist jedoch von größter Bedeutung, da sie der Ausgangspunkt der Diskussion über die β -Wechselwirkungen ist [9]. Es scheint, daß dies mit einer Anordnung, wie sie hier benutzt wurde, leichter zu erzielen ist als bei anderen Versuchen.

Tabelle 1

	$E \pm \Delta E$ in %	$\alpha \pm \Delta \alpha$
Co^{60} . .	$+1,68 \pm 0,24$	$-0,35 \pm 0,05$
Zr^{95} . .	$+1,74 \pm 0,34$	$-0,46 \pm 0,09$
Sb^{124} . .	$+0,69 \pm 0,25$	$-0,13 \pm 0,06$

ΔE ist der mittlere statistische Fehler, während $\Delta \alpha$ auch systematische Fehler enthält.

Zr^{95} zerfällt von einem $5/2(+)$ -Niveau etwa mit gleicher Häufigkeit zu zwei nahe beieinander liegenden (0,722 und 0,754 MeV) angeregten

Zuständen des Nb^{95} , von denen γ -Übergänge zum Grundzustand ($9/2+$) erfolgen. Frühere Untersuchungen [10] ergaben, daß die beiden angeregten Zustände entweder den Spin $5/2$ oder $7/2$ und die Parität $+$ besitzen. Beide β -Übergänge sind erlaubt. Neuere Messungen [11] machen es sehr wahrscheinlich, daß der 0,722 MeV-Übergang eine $M1$ und der 0,754 MeV-Übergang eine $E2$ -Strahlung ist. Dem 0,722-Niveau müßte dann der Spin $5/2+$ und dem 0,754-Niveau $7/2+$ zugeordnet werden. Diese Werte sind in Übereinstimmung mit dem Schalenmodell. Durch den Einfluß einer möglichen Kollektivbewegung wäre eine $M1 + E2$ -Mischung nicht ausgeschlossen. Eine Abschätzung der Übergangswahrscheinlichkeit mit Hilfe der Einteilchenformel zeigt jedoch, daß der $E2$ -Übergang etwa 10^4 mal unwahrscheinlicher ist, so daß vermutlich nur mit einer sehr geringen Beimischung zu rechnen ist. Im folgenden wird daher vorausgesetzt, daß bei der Messung ein $5/2-7/2 (M1) 9/2$ und ein $5/2-5/2 (E2) 9/2$ -Übergang gleichzeitig beobachtet wird*.

Der $5/2-7/2$ - β -Zerfall ist wegen $\Delta I=1$ ein reiner GT -Übergang. Aus den von ALDER, STECH und WINTHER [12] angegebenen Formeln folgt $\alpha = -0,50$. Beim $5/2-5/2$ - β -Übergang kann ein Gemisch zwischen GT und F -Wechselwirkung vorliegen. Für einen reinen F -Übergang ist $\alpha = 0$, für einen reinen GT -Übergang $\alpha = -0,0952$. In beiden Fällen erhält man ein mittleres α ($\approx -0,25$ bzw. $\approx -0,30$), das wesentlich

* Ein schwacher Übergang zu einem angeregten Niveau des Nb^{95} bei 0,235 MeV und der Zerfall von Nb^{95} wurde bei der Messung durch Energiediskriminierung praktisch vollständig ausgeschaltet.

unter dem experimentell gefundenen Wert liegt. Für einen gemischten Übergang erhält man im Falle einer ST -Wechselwirkung $\alpha = -0,0952 [(1 - \sqrt{35} y)/(1 + y^2)]$ mit $y = C_S M_E / C_T M_{GT}$. α nimmt seinen kleinsten Wert $-0,326$ an bei $y = 0,846$. Man erhält dann ein mittleres α von etwa $-0,413 \pm 0,02$, wobei der Fehler durch die Unsicherheit des Verzweigungsverhältnisses der beiden β -Zerfälle bedingt ist. Dieser Wert ist mit dem experimentellen nicht in Widerspruch. Es liegt daher mit großer Wahrscheinlichkeit ein ST - oder VA -Interferenzterm vor. Einen ähnlichen Hinweis lieferten bereits die Messungen an Na^{24} [2], bei dem $\alpha = -0,068 \pm 0,047$ gefunden wurde. Das negative Vorzeichen ist nur durch eine ST - oder AV -Interferenz zu erklären. Auch die Messungen von BOEHM und WAPSTRA [13] an Sc^{46} verlangen eine solche Interferenz. (Eine Bestimmung des relativen Vorzeichens zwischen C_S und C_T ist bisher nicht möglich gewesen, da die Berechnung der Matrixelemente sehr schwierig ist.) Kombiniert man diese Ergebnisse mit Messungen der longitudinalen Elektronenpolarisation bei $0-0$ -Übergängen [6], dann muß man neben der ST - auch eine V -Wechselwirkung annehmen.

Sb^{124} besitzt ein kompliziertes Zerfallsschema. Der β -Übergang zum angeregten Zustand bei 0,603 MeV des Te^{124} ist jedoch einer der wenigen einfach verbotenen Übergänge, bei denen aus der Form des Spektrums und aus gewöhnlichen $\beta-\gamma$ -Korrelationsmessungen Aussagen über die am Übergang beteiligten Matrixelemente gewonnen werden konnten [14]. Es handelt sich sehr wahrscheinlich um einen Übergang mit der Spinfolge $3(-) - 2(+) - 0(+)$, wobei eine ST -Wechselwirkung angenommen werden muß. Ein zweifach verbotener Übergang mit der Spinfolge $4 - 2 - 0$ und VT -Wechselwirkung kann jedoch nicht völlig ausgeschlossen werden [15]. Andere Übergänge wurden bei der Messung durch Diskriminierung der β -Impulse praktisch vollkommen ausgeschaltet.

Formeln für die $\beta-\gamma$ -Zirkularpolarisationskorrelation für einfach verbotene Übergänge wurden von ALDER, STECH und WINTHER [12] unter der Annahme berechnet, daß nur eine ST -Wechselwirkung vorliegt. Man erhält dann für Sb^{124} $\alpha = -1/3$, während experimentell eine viel kleinere Anisotropie beobachtet wurde. Dies könnte daran liegen, daß außer der ST - auch eine AV -Wechselwirkung vorhanden ist. Verallgemeinerte Formeln wurden dafür von ALDER, STECH und WINTHER [9] abgeleitet, allerdings unter Vernachlässigung der Matrixelemente B_{ij} . Es zeigt sich, daß die von der ST -Wechselwirkung herrührenden Glieder durch diejenigen der VA -Wechselwirkung tatsächlich weggehoben werden können. Wahrscheinlicher ist es jedoch, daß auch die Matrixelemente B_{ij}^β wesentlich beteiligt sind [14]. Formeln, bei denen diese und alle Wechselwirkungen berücksichtigt sind, wurden von STICHEL [16] abgeleitet, bisher allerdings ohne Coulomb-Terme. Da diese groß sind, soll auf eine weitere Diskussion vorläufig verzichtet werden.

Herr Professor FLEISCHMANN ermöglichte es uns, diese Untersuchung durchzuführen, wofür wir ihm zu großem Dank verpflichtet sind. Bei der Untersuchung wurden Hilfsmittel verwendet, die von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt wurden. Einer der Verfasser (H. S.) ist Herrn STECH für briefliche und Herrn STICHEL für mündliche, aufschlußreiche Diskussionen sehr dankbar. Herrn W. JÜNGST danken wir für seine Hilfe beim Aufbau der Elektronik.

Literatur

- [1] LEE, T.D., and C.N. YANG: Phys. Rev. **104**, 254 (1956). — [2] SCHOPPER, H.: Phil. Mag. **2**, 710 (1957). — [3] BOEHM, F., and A.N. WAPSTRA: Phys. Rev. (in Druck). — [4] LUNDBY, A., A.P. PATRO u. J.P. STROOT: CERN-Vorabdruck. — [5] LANDAU, A.: Nuclear Phys. **3**, 127 (1957). — [6] LEE, T.D., and C.N. YANG: Phys. Rev. **105**, 1671 (1957). — [7] SALAM, A.: Nuovo Cim. **5**, 754 (1957). — [8] TOUSCHEK, B.F.: Nuovo Cim. **5**, 754 (1957). — [9] ALDER, K., B. STECH u. A. WINTHER: Rep. of the University of Illinois. H. FRAUENFELDER, A. O. HANSON, N. LEVINE, A. ROSSI und G. DE PASQUALI: Phys. Rev. (im Druck). — [10] Vgl. MITTELMANN, P.S.: Phys. Rev. **94**, 99 (1954). — [11] DRABKIN, G.M., V.I. ORLOV i L.I. RUSINOV: Izv. Akad. Nauk SSSR., Ser. Fiz. **19**, 324 (1955). — [12] ALDER, K., B. STECH and A. WINTHER: Phys. Rev. (in Druck). — [13] BOEHM, F., u. WAPSTRA: Vorabdruck. — [14] MORITA, M., and M. YAMADA: Progr. Theor. Phys. **10**, 641 (1953). — [15] KATO, Y., and M. MORITA: Progr. Theor. Phys. **13**, 276 (1955). — [16] STICHEL, P.: Private Mitteilung.
-

Aus dem Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Hochschule Gießen

Elektrolumineszenz von Diamant

Von

ALBRECHT FISCHER

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 21. Juni 1957)

Isolierende Diamanten werden bei Feldstärken von 50 kV/cm bei gleichzeitig einsetzender Lichtemission leitfähig. Bei höheren Feldstärken emittieren sie auch Elektronen. Die Löschfeldstärke liegt niedriger als die Zündfeldstärke. Überlastung führt zu bleibenden Lumineszenz- und Leitfähigkeitsänderungen. Vorherige Beschießung der anodischen Seite mit Borionen verstärkt das Leuchten und führt zu unipolaren Effekten.

Als homöopolarster Halbleiterphosphor sollte Diamant von allen Kristallen am besten für Elektrolumineszenzzwecke geeignet sein [1]. Wegen des schon früher [2] erwähnten Zusammenhangs zwischen Debye-Temperatur und Stoßionisation müßte die Einsatzfeldstärke des Leuchtens beim Diamant besonders niedrig liegen. Die annähernde Gleichheit von Elektronen- und Löcherbeweglichkeit und die Breite des Valenzbandes begünstigen die Ausbildung von gegenläufigen Lawinen in beiden Bändern. In der Tat wurde kürzlich, während diese Arbeit bereits im Gange war, über die Elektrolumineszenz in Randschichten halbleitender Diamanten berichtet [3].

Auch bei der Injektions-Elektrolumineszenz an in Flußrichtung gepolten $p-n$ -Übergängen, insbesondere bei der bisher zwar noch nicht experimentell verwirklichten, aber theoretisch als besonders günstig erkennbaren Elektrolumineszenz an $p-i-n$ -Übergängen mit breiter i -Schicht (i bedeutet hier wegen der großen verbotenen Zone statt intrinsic isolierend) [4] ist die annähernde Gleichheit und die Größe der Elektronen- und Löcherbeweglichkeit von großer Bedeutung.

Die vorläufig noch schwerwiegenden Nachteile des Diamants sind sein hoher Preis und die Schwierigkeit, ihn willkürlich zu dotieren.

Die Firma Winter & Sohn, Hamburg, stellte in großzügiger Weise 16 Diamanten von zum Teil beachtlicher Größe zur Verfügung. Die meisten der Kristalle waren glasklar und regelmäßig begrenzt, einige waren grau, einer violett. Bei niedrigen Prüfspannungen erwiesen sie sich sämtlich als Isolatoren ($\rho > 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$). Bei Elektronen- und Röntgenbestrahlung lumineszierten sie in einer starken blauen und einer schwächeren grünen Bande, die Abklingzeit war kurz und lag unter 0,1 sec. Die meisten der nachfolgend beschriebenen Versuche wurden

mit einem tafelförmigen dreieckigen Kristall von 1 mm Dicke und 10 mm Kantenlänge ausgeführt, sie konnten jedoch auch an anderen Kristallen reproduziert werden.

Wurden die beidseitig kontaktierten Kristalle in reinstes, am Siedepunkt entgastes Silikonöl eingebettet, so bildeten sich bereits bei Gleichfeldstärken von 15 bis 20 kV/cm unter gleichzeitigem Einsetzen

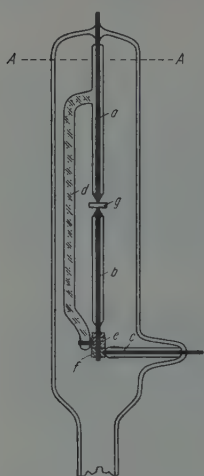


Fig. 1. Vorrichtung zur Untersuchung von Diamanten unter hohen Spannungen im Vakuum: *A-A* Absprengstelle beim Auswechseln der Kristalle, *a*, *b*, *c* Glasbewinkelte Wolframstäbe, *d* Glas-Verbindung, *e* Gewindemutter mit Feststellschraube, *f* Haltemuffe

blauen Lumineszenzleuchtens an den anodennahen Kanten und Flächen kleine Blasen. Es scheint sich dabei um die gleichen Erscheinungen zu handeln, die bereits HERWELLY beobachtete [5]. Unter Berücksichtigung der weiter unten geschilderten Ergebnisse dürfte es sich um eine Zersetzung des Öls unter dem Einfluß von aus dem Kristall austretenden Elektronen handeln. Um diese Störungen zu vermeiden, wurden die Kristalle in einer Apparatur aus Duranglas (s. Fig. 1) im Vakuum von 10^{-6} Torr hohen Gleichspannungen ausgesetzt. Die Kontaktierung erfolgte beidseitig auf einer Fläche von 1 bis 2 mm² mit einer Paste aus Gallium oder Indium und Silberpulver. Auf diese Elektroden wurden Kontakte aus einer Eisenlegierung aufgesetzt. Großer Wert wurde auf die Eliminierung möglicher Täuschungen durch Restgasentladungen, Gleitentladungen und Feldemissionsprozesse aus den Metallteilen gelegt.

Es zeigte sich, daß alle Kristalle bei Einsatzfeldstärken von 40 bis 50 kV/cm zu leuchten und gleichzeitig zu leiten begannen. Die Einsatzspannung war bei symmetrischen Elektroden polungsunabhängig. Die Herkunft des Leuchtens, dessen spektrale Zusammensetzung der des Kathodolumineszenzleuchtens

entsprach, konnte wegen der Vielfachreflexionen nur unsicher ermittelt werden, bevorzugt schien das Licht jedoch aus den anodennahen Bereichen zu stammen. Bei Steigerung der Feldstärke bis auf 75 bis 100 kV/cm stieg die Stromstärke etwas steiler als linear bis auf 50 μ A an, die Lichtstärke nahm mit einer zwischen 1,5 und 2,5 liegenden Potenz der Feldstärke zu. Von etwa 60 kV/cm an traten von bestimmten, anodennahen Stellen, die sich durch besonders helles Leuchten auszeichneten, Elektronen aus, die durch Glaswandfluoreszenz und Ablenkbarkeit zu erkennen waren. Die Elektronenstrahlen brachten scharf begrenzte Flecken der Glaswand zum Leuchten. Bis zu Strömen von etwa 50 μ A konnte die $U-I$ -Kennlinie einigermaßen reproduzierbar durchlaufen werden, wobei zu bemerken war, daß die „Lösch“-Spannung etwa 10% niedriger als die „Zünd“-Spannung lag, besonders bei Elektroden

unterschiedlicher Größe. Wurde die Stromstärke auf etwa 0,5 mA gesteigert, so nahm die Stromstärke infolge Erwärmung des Kristalls wesentlich stärker als linear zu, das Leuchten wurde schwächer und schlug in seiner Farbe irreversibel von blau nach grün um. Auch nach Abkühlung, langen Ruhepausen und UV-Bestrahlung blieben die Kristalle nunmehr auch bei niedrigen Prüfspannungen leitend. Obwohl ihnen äußerlich nichts anzusehen war, waren sie Halbleiter geworden.

Diese Beobachtungen, deren quantitative Vertiefung einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben soll, lassen sich schon jetzt qualitativ im Rahmen der bereits bekannten Elektrolumineszenz- und Leitungserscheinungen in hohen Feldern deuten. Das Leuchten wird durch Stoßanregung der Leuchtzentren infolge Stoßionisationslawinenbildung im Kristall verursacht. Die von der Kathode über eine Raumladungsschwelle in den Isolator injizierten Primärelektronen gewinnen im Kristall so viel Energie, daß sie sogar die Austrittsarbeit des Kristalls überwinden können¹, wie dies beim „Leuchten I“ des SiC bereits bekannt ist [6]. Das Vorhandensein einer Einsatzspannung der Effekte ist nach dem Schema der raumladungsbegrenzten Ströme in Isolatoren mit Haftstellen [7] zu erklären, der nahezu lineare Stromanstieg wahrscheinlich mit selbsterzeugter Photoleitung. Der Unterschied zwischen Einsatz- und Löschfeldstärke deutet auf einen Lawineninjektionsmechanismus vor der Anode ähnlich dem von GUNN [8] hin². Die bleibenden Veränderungen der Lumineszenz und Leitfähigkeit sind mit neugebildeten Zentren, die durch örtliche Überhitzung im schlauchförmigen Entladungskanal entstehen, zu erklären, wobei diese Neubildung durch die Instabilität der Diamantmodifikation begünstigt werden dürfte.

An einigen Kristallen wurde versucht, die Oberflächeneigenschaften zu beeinflussen. Aufdampfung verschiedener Metalle im Vakuum führte nur zu unsicheren Effekten, ebenso Glühen bei 1100° C in einer H₂/BBr₃-Atmosphäre und anschließendes Abschleifen eines Teils der Oberflächen. Auch Eintempnern aufgedampfter Borschichten brachte keine sicheren Resultate. Daraufhin wurde die eine Seite des tafelförmigen Kristalls durch Beschießung mit Bor-Ionen behandelt. Zu diesem Zweck wurde der bis auf einen kleinen Fleck von einer Blende bedeckte Kristall auf die Kathode eines Kanalstrahlrohres gelegt, in dem eine Entladung mit

¹ Dieser Austrittsvorgang ist also ein anderer als der in nahezu jedem erregten Phosphor zu beobachtende Austritt von Exoelektronen [9], der ähnlich dem Auger-Effekt zu deuten ist (vgl. [10]). Beide Elektronenaustrittsvorgänge müssen bei der Erklärung von Elektrolumineszenzvorgängen, insbesondere bei bindemittel-freien Pulverschichten, berücksichtigt werden.

² Lawinen-Injektion dürfte auch die Erklärung der an ZnO-Sinterschichten [12] und CdS-Kristallen bekannten Elektrolumineszenz-Effekten in der Nähe der Anode sein (vgl. [11]).

20 kV in einem strömenden Gasgemisch von Wasserstoff und Bortribromid-Dampf stattfand. Die entstandene Borschicht war zwar nicht grifffest und oxydierte rasch an Luft. Dennoch waren die Eigenschaften des Kristalls auch nach dem Abwischen der Schicht verändert. Nach Aufbringen von Ga-Kontakten zeigte der Kristall stärkere Elektrolumineszenz und Leitfähigkeit als vorher, und zwar dann, wenn der Pluspol an der behandelten Fläche lag. Das blauweiße Licht kam bevorzugt aus anodennahen Bezirken und war selbst im unverdunkelten Raum deutlich zu sehen.

Bei umgekehrter Polung setzten Stromfluß und Leuchten erst bei höheren Spannungen ein und erreichten bei gleicher Bezugsspannung nur Bruchteile der Stärke der anderen Polungsrichtung.

Diese Effekte deuten auf verstärkte Löcherinjektion aus der behandelten Anode hin.

Herrn Professor Dr. W. HANLE möchte ich für die Ermöglichung und Förderung dieser Arbeiten herzlich danken. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat unsere Arbeiten durch Gewährung eines Forschungsauftrags in dankenswerter Weise unterstützt.

Literatur

- [1] FISCHER, A.: Int. Konferenz über Halbleiter und Phosphore. Garmisch 1956. — [2] FISCHER, A.: Phys. Verh. **3**, 64 (1954). — [3] WOLFE, R., and J. WOODS: Phys. Rev. **105**, 921 (1957). — [4] Siehe [1]. Ausführliche Darstellung erscheint in dieser Zeitschrift. — [5] HERWELLY, A.: Acta Phys. Austr. **5**, 30 (1951). — [6] CLAUS, B.: Ann. Physik **11**, 331 (1931). — [7] SMITH, R. W., and A. ROSE: Phys. Rev. **97**, 1531 (1955). — [8] GUNN, J. B.: Proc. Phys. Soc. Lond. B **69**, 781 (1956). — [9] LEPPER, J.: Z. Naturforsch. **10a**, 47 (1955). Siehe ferner Acta Phys. Austr. **10**, H. 4 (1957). — [10] BESS, L.: Phys. Rev. **105**, 1469 (1957). — [11] SMITH, R. W.: Phys. Rev. **105**, 900 (1957). — [12] FISCHER, A.: Z. Naturforsch. **8a**, 756 (1953).
-

Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Technischen Hochschule
Stuttgart und Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

Zur Theorie des Tieftemperaturmaximums der inneren Reibung von Metallen *

Von

HANS DONTH **

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 23. Mai 1957)

Wie von SEEGER¹ gezeigt wurde, kann das von BORDONI entdeckte Tieftemperaturmaximum der inneren Reibung in Metallen durch einen Mechanismus gedeutet werden, bei dem Paare von Übersetzungen (kinks) ausreichenden Abstandes den Übergang von Versetzungen aus einer ihrer durch Peierls-Spannungen hervorgerufenen Potentialmulden in eine benachbarte auslösen.

In der vorliegenden Arbeit wird die Bildung von Übersetzungspaaren untersucht. Es wird gezeigt, daß Paare von Übersetzungen kontinuierlich durch Energieanreicherung aus Normalschwingungen der Versetzungslinie entstehen können. Die Energieanreicherung erfolgt durch Wechselwirkung mit thermischen Gitterwellen. Durch diese Wechselwirkung wird die Energie der Versetzungsschwingungen in regelloser Weise um kleine Beträge erhöht und erniedrigt. Die Energieanreicherung ist somit kein spontaner Vorgang, sondern ein stochastischer Prozeß, der als Diffusion der Energie-Bildpunkte der Schwingungen beschrieben werden kann. Es wird die mittlere Geschwindigkeit und der Diffusionskoeffizient für die Bewegung dieser Energie-Bildpunkte berechnet und mit ihnen die Relaxationszeit für die Bildung von Übersetzungspaaren mit zur Auslösung des Versetzungsüberganges ausreichendem Abstand ermittelt. Ein Vergleich der theoretischen Relaxationsdauer mit der experimentellen Relaxationsdauer aus den Dämpfungsmessungen von BORDONI und von NIBLETT und WILKS an Kupfer ergibt für die ideale Peierls-Spannung von Versetzungen in Kupfer $\tau_p^0 = 5 \cdot 10^{-4}$ G.

§ 1. Problemstellung

1.1. Wird eine gerade Versetzung als Ganzes parallel zu einem niedrig indizierten Netzliniensystem der Gleitebene verschoben, so bewirkt die atomistische Struktur des Kristalls eine periodische Änderung der Versetzungsenergie¹. Anschaulich wird eine solche Ortsabhängigkeit der Energie durch ein System paralleler Potentialberge und Potentialmulden in der Gleitebene beschrieben. Die Periodenlänge a dieses Potentialfeldes stimmt mit dem Abstand der zugehörigen Netzlينien überein.

* Dissertation (D 93) an der Technischen Hochschule Stuttgart (1957).

** Jetzige Anschrift: Köln-Lindenthal, Immermannstraße 36.

¹ Siehe z. B. A. SEEGER: Theorie der Gitterfehlstellen, im Handbuch der Physik, Bd. 7/1, S. 383. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1955.

Man bezeichnet als ideale Peierls-Spannung τ_p^0 die kleinste Schubspannung, durch die die Versetzung als Ganzes über einen Potentialberg verschoben werden kann.

Der Übergang von Versetzungen aus einer Potentialmulde in eine benachbarte verursacht nach Überlegungen von SEEGER¹⁻³ und MASON⁴⁻⁷ das Maximum der inneren Reibung bei tiefen Temperaturen, welches von BORDONI^{8,9} und einigen anderen Autoren¹⁰⁻¹⁴ bei kubisch-flächenzentrierten Metallen und Quarz beobachtet wurde. Dieser Übergang erfolgt nach SHOCKLEY¹⁵ zunächst auf einer kurzen Teillänge der Versetzung. Beiderseits dieser Teillänge verläuft die Versetzungslinie in zwei S-förmigen Zwischenstücken, sog. „Überversetzungen“, zurück in die ursprüngliche Potentialmulde. Die beiden Überversetzungen ziehen sich an, so daß diese Konfiguration sich nur bei Einwirkung einer äußeren Schubspannung τ_A in einem (labilen) Gleichgewicht befindet. Der kritische Abstand der Überversetzungen für dieses Gleichgewicht hängt von der Schubspannung ab. Ist der Abstand der Überversetzungen größer als dieser kritische Abstand, so wandern die Überversetzungen nach beiden Seiten bis zum Ende der Versetzungslinie. Damit vollziehen sie den Übergang der gesamten Versetzung in die benachbarte Potentialmulde.

Paare von Überversetzungen, deren Abstand kleiner als der kritische Abstand ist, oszillieren unter dem Einfluß ihrer gegenseitigen Anziehung um den gemeinsamen Schwerpunkt. Wird ihnen Energie entzogen, so gehen sie kontinuierlich in einen Wellenbauch der sinusförmigen Normal-schwingungen über, die eine Versetzung in dem bei kleinen Ausschlägen näherungsweise harmonischen Potentialfeld ausführt. Die Bildung von Versetzungsoszillatoren mit einer für eine Separation der Überversetzungen ausreichenden Energie W_{cr} (mit „kritischer Energie“) kann somit

² SEEGER, A.: Diskussionsbem. zu MASON⁷.

³ SEEGER, A.: Phil. Mag. (8) **1**, 651 (1956).

⁴ MASON, W.P.: Phys. Rev. **97**, 557 (1955).

⁵ MASON, W.P.: J. Acoust. Soc. Amer. **27**, 643 (1955).

⁶ MASON, W.P.: Bell Syst. Techn. J. **34**, 903 (1955).

⁷ MASON, W.P.: Dislocation Relaxations in Metals and Single Crystal Quartz, in Verformung und Fließen der Festkörper. Kolloquium Madrid 26. bis 30. Sept. 1955. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956.

⁸ BORDONI, P.G.: Ric. Sci. **19**, 851 (1949).

⁹ BORDONI, P.G.: J. Acoust. Soc. Amer. **26**, 495 (1954).

¹⁰ BÖMMEL, H.E.: Phys. Rev. **96**, 220 (1954).

¹¹ WELBER, B.: J. Acoust. Soc. Amer. **27**, 1010 (1955).

¹² NIBLETT, D.H., u. J. WILKS: Proc. Internat. Conf. on Low Temperature Physics, Paris 1955.

¹³ NIBLETT, D.H., u. J. WILKS: Phil. Mag. (8) **1**, 415 (1956).

¹⁴ BÖMMEL, H.E., W.P. MASON u. A.W. WARNER: Phys. Rev. **99**, 1894 (1955).

¹⁵ SHOCKLEY, W.: Trans. Amer. Inst. Min. a. Metallurg. Eng. **194**, 829 (1952).

umgekehrt durch Energieanreicherung aus Wellenbäuchen der thermischen Versetzungsbewegung erfolgen. Hierzu tragen im allgemeinen nur die Wellenbäuche der Grundschrwingungen der Versetzungslinien bei, da die mittlere Energie der Wellenbäuche der Oberschrwingungen bei der n -ten Oberschrwingung um einen Faktor $1/n$ kleiner als bei der Grundschrwingung ist.

1.2. Hauptbestimmungsgrößen eines Dämpfungsmaximums sind seine Höhe und die Schwingungs-Kreisfrequenz ω_A des Prüfkörpers, bei der für eine vorgegebene Temperatur T die Dämpfungskurve ihr Maximum erreicht. Im Gegensatz zur Höhe des Maximums hängt beim Tieftemperaturmaximum der inneren Reibung in Metallen ω_A nicht von der Vorgeschichte des Metalls ab.

Der Kehrwert von ω_A ist die Relaxationsdauer z . Wir können z näherungsweise mit der Zeitdauer indentifizieren, die im Mittel verstreicht, bevor die aus der Grundschrwingung der am Dämpfungsvorgang beteiligten Versetzungen entstehenden Versetzungsschwingungen die kritische Energie W_{cr} erreichen. Während der Zeit z werden den Schwingungen durch die Wechselwirkung mit thermischen Gitterwellen in regelloser Weise zahlreiche kleine Energiebeträge zugeführt und entnommen. Die Aktivierung der Versetzungsschwingungen ist somit kein spontaner Vorgang. Sie kann vielmehr als stochastischer Prozeß mit der Schwingungsenergie W als Zufallsvariable beschrieben werden. Wird jedem Versetzungsschwingung ein Bildpunkt in einem Energie-Phasenraum zugeordnet, so führen diese Bildpunkte infolge der regellosen Energieänderungen der Schwingungen eine Bewegung aus, die mit der Brownschen Bewegung suspendierter Teilchen vergleichbar ist. Änderungen der Dichte $p(W, t)$ der Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Bildpunktes mit der Zeit t gehorchen der gleichen Differentialgleichung, wie andere Diffusionsprozesse mit ortsabhängigem Diffusionskoeffizienten D und einer der Diffusion überlagerten mittleren Verschiebungsgeschwindigkeit V . Sie lautet

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial W}(Vp) + \frac{\partial^2}{\partial W^2}(Dp) \quad (1.1)$$

und wurde von KOLMOGOROFF¹⁶ aufgestellt. Ihre Eigenschaften sind besprochen bei GEBELEIN¹⁷, LÉVY¹⁸ und DOOB¹⁹.

Wirkt auf die Versetzungslinien von einem Anfangszeitpunkt $t=0$ an eine äußere Schubspannung τ_A , so zerfallen die Versetzungsschwingungen, sobald im Verlaufe des Diffusionsprozesses ihre Energie gleich

¹⁶ KOLMOGOROFF, A.N.: Math. Ann. **104**, 415 (1931); **108**, 149 (1933).

¹⁷ GEBELEIN, H.: Ann. Physik (5) **19**, 533 (1934).

¹⁸ LÉVY, P.: Processus Stochastiques et Mouvement Brownien, Paris: Gauthier-Villars 1948.

¹⁹ DOOB, J. L.: Stochastic Processes. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1953.

der zu dieser Spannung gehörenden kritischen Energie W_{cr} oder größer wird. Somit verschwindet $p(W, t)$ für $t > 0$ und $W \geq W_{cr}$. Diese Randbedingung definiert zusammen mit einer Anfangsverteilung $p(W, 0)$ ein Anfangsrandwertproblem der Kolmogoroffschen Differentialgleichung (1.1). Infolge der Randbedingung erfolgt eine Ausdiffusion der Wahrscheinlichkeit über W_{cr} hinaus, durch die $p(W, t)$ im Intervall $[0, W_{cr}]$ asymptotisch verschwindet. z ist die mittlere Dauer dieses Prozesses.

§ 2. Die Bewegungsgleichung der Versetzungszusatzoren

2.1. Die Bewegung einer fast geraden Versetzung mit dem Burgers-Vektor b , der scheinbaren Massendichte m und der inneren Spannung Q in der (ξ, ζ) -Ebene gehorcht bei Berücksichtigung des in §1 eingeführten periodischen Potentialfeldes näherungsweise der Differentialgleichung¹

$$Q \frac{\partial^2 \eta}{\partial \xi^2} - m \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} = b \tau_p^0 \sin \frac{2\pi \eta}{a}. \quad (2.1)$$

Dieselbe Differentialgleichung beschreibt Flächen konstanter negativer Gaußscher Krümmung²⁰ und die Atomverschiebungen im Dehlinger-Frenkelschen Versetzungsmodell. Im Zusammenhang mit letzterem Modell wurden ihre bisher bekannten Lösungen von SEEGER, KOCHENDÖRFER und dem Verfasser in mehreren Veröffentlichungen diskutiert²¹⁻²⁵.

Die in §1 als „Versetzungszusatzoren“ eingeführten Ausbuchtungen werden in einer Versetzungslinie, die an zwei Punkten im Abstand l im Minimum einer Potentialmulde festgehalten ist, durch die Lösungsfunktion

$$\eta = \frac{2a}{\pi} \operatorname{arctg} \left\{ h \gamma_2 \cdot \operatorname{cn} \left[\sqrt{(\gamma_1^2 + \gamma_2^2)(1 - k^2)} h^2 \omega_E t \mid \frac{\gamma_2}{\sqrt{\gamma_1^2 + \gamma_2^2}} \right] \cdot \operatorname{cn}(\lambda \xi \mid k) \right\} \quad (2.2)$$

beschrieben*. Diese Funktion enthält einen einzigen frei wählbaren Parameter, als den wir das Verhältnis α der Oszillatorenergie W zur Energie

$$W_G = 2W_k = 2 \cdot \frac{2a}{\pi} \left(\frac{2abQ\tau_p^0}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.3)$$

zweier einzelner Übersetzungen in einer vollständig freibeweglichen unendlich langen Versetzung benutzen können. Die in Gl. (2.2) auf-

* Lösungsfunktionen der Gl. (2.1), die mit unserer Gl. (2.2) inhaltlich, wenn auch nicht formal übereinstimmen, wurden von SEEGER²⁵ aufgefunden.

²⁰ Siehe z.B. L. BIANCHI: Vorlesungen über Differential-Geometrie. Leipzig: Teubner 1899.

²¹ KOCHENDÖRFER, A., u. A. SEEGER: Z. Physik **127**, 533 (1950).

²² SEEGER, A., u. A. KOCHENDÖRFER: Z. Physik **130**, 321 (1951).

²³ DONTN, H.: Diplomarbeit T.H. Stuttgart 1951.

²⁴ SEEGER, A., H. DONTN u. A. KOCHENDÖRFER: Z. Physik **134**, 173 (1953).

²⁵ SEEGER, A.: Z. Naturforsch. **8a**, 246 (1953).

tretenden Konstanten λ , ω_E , \hbar , γ_1 , γ_2 und \underline{k} sind Funktionen von α und l , die sich aus den folgenden Gleichungen entnehmen lassen:

$$\frac{1}{2} \lambda l = \underline{K}(\underline{k}) \quad (2.4)$$

$$\alpha^* = \alpha [\underline{E}(\underline{k}) - (1 - \underline{k}^2) \underline{K}(\underline{k})]^{-1} \quad (2.5)$$

$$\hbar = \frac{\alpha^*}{\sqrt{1 - \alpha^{*2}}}; \quad \lambda = \alpha^* \left(\frac{2\pi b \tau_p^0}{a Q} \right)^{\frac{1}{2}}; \quad \omega_E = \sqrt{1 - \alpha^{*2}} \left(\frac{2\pi b \tau_p^0}{a m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.6)$$

$$\left. \begin{aligned} \gamma_1^2 &= \frac{1 + 2\hbar^2(1 - \underline{k}^2)}{2\hbar^4(1 - \underline{k}^2)} + \left[\frac{\hbar^2}{\hbar^4(1 - \underline{k}^2)} + \left(\frac{1 + 2\hbar^2(1 - \underline{k}^2)}{2\hbar^4(1 - \underline{k}^2)} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \\ \gamma_2^2 &= -\frac{1 + 2\hbar^2(1 - \underline{k}^2)}{2\hbar^4(1 - \underline{k}^2)} + \left[\frac{\hbar^2}{\hbar^4(1 - \underline{k}^2)} + \left(\frac{1 + 2\hbar^2(1 - \underline{k}^2)}{2\hbar^4(1 - \underline{k}^2)} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \right\} \quad (2.7)$$

Die in diesen Gleichungen auftretenden Symbole cn , $\underline{K}(\underline{k})$ und $\underline{E}(\underline{k})$ bezeichnen die Jakobische elliptische Funktion Cosinus Amplitudinis und die vollständigen elliptischen Normalintegrale erster und zweiter Art²⁶.

2.2. Die Lösungsfunktion (2.2) geht bei geringer Schwingungsenergie $\alpha \ll 1$ in sinusförmige Normalschwingungen mit gegenüber a kleinen Versetzungsauslenkungen η über.

[Bei festem l folgt für $\alpha \ll 1$ nach Gl. (2.4) bis (2.7) $\underline{k}^2 \ll 1$ und $\gamma_2^2 \ll 1$. γ_1^2 und α^* nehmen von l abhängige Grenzwerte an. Die Parameter der elliptischen Funktionen cn werden beide klein und führen diese in die cosinus-Funktion über.]

Für größere Auslenkungen, d.h. mittlere und große Schwingungsenergien, wird die Versetzungsbewegung durch die Fixierung an den Endpunkten der Versetzung kaum beeinflusst. Sie stimmt nahezu mit der Versetzungsschwingung in einer unendlich langen Versetzung überein, die durch die Lösungsfunktion

$$\eta = \frac{2a}{\pi} \arctg \frac{\hbar \cos \omega_E t}{\mathfrak{C} \varphi[\lambda \xi]} \quad (2.8)$$

beschrieben wird. [Grenzfall $1 - \underline{k}^2 \ll 1$; $\alpha \approx \alpha^*$; $\gamma_2^2 \ll \gamma_1^2$.]

§ 3. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der von thermischen Gitterwellen auf Versetzungselemente ausgeübten Kräfte

3.1. Wir bezeichnen die (ξ, ζ) -Komponente des Verzerrungstensors der thermischen Gitterwellen längs der ξ -Achse (ungefähre Lage der Versetzung) mit $v(\xi, t)$. Die Schubspannung $\tau_{\xi \zeta}$ und die Kraft $F(\xi, t)$ auf die Längeneinheit einer Schraubenversetzung sind zu $v(\xi, t)$ proportional. Bezeichnet G den Schubmodul des Kristalls, so ist

$$F(\xi, t) = 2Gb v(\xi, t). \quad (3.1)$$

²⁶ Siehe z.B. P.F. BYRD u. M.D. FRIEDMAN: Handbook of elliptic integrals for engineers and physicists. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1954.

Die Verzerrungen v haben Gaußsche Verteilungen, deren Mittelwert Null ist²⁷. Die gemeinsame Wahrscheinlichkeitsverteilung, am Ort ξ_1 zur Zeit t_1 die Verzerrung v_1 und am Ort ξ_2 zur Zeit t_2 die Verzerrung v_2 zu finden [oder entsprechende Ausdrücke für die $\tau_{\xi\xi}$ oder die $F(\xi, t)$] läßt sich daher unmittelbar anschreiben²⁸, wenn die zweiten Momente $E\{v^2\}$ und $E\{v_1 \cdot v_2\}$ der Verteilung als Funktion der Temperatur und im Falle von $E\{v_1 \cdot v_2\}$ auch der Zeitdifferenz $\delta t = t_2 - t_1$ und des Abstandes $\delta \xi = \xi_2 - \xi_1$ bekannt sind. (Das Symbol E bezeichnet den statistischen Erwartungswert²⁸.)

Nach dem auf ein zweidimensionales Problem verallgemeinerten Satz von WIENER und KHINTCHINE²⁹ erhält man $E\{v_1 \cdot v_2\}$ aus einer Funktion $w(\omega, q)$ durch die Beziehung

$$E\{v_1 \cdot v_2\} = \psi(\delta \xi, \delta t) = \int_0^\infty \cos(\omega \delta t) \left[2 \int_0^\infty w(\omega, q) \cos(q \delta \xi) dq \right] d\omega. \quad (3.2)$$

ω und q sind Fourier-Transformationsparameter der Zeit t und der Ortskoordinate ξ . $w(\omega, q)$ ist eine Funktion, die dem „Leistungsspektrum“ in der elektrischen Nachrichtentechnik analog gebildet ist²⁹ und im folgenden als „spektrale v^2 -Dichte“ bezeichnet wird. Zwischen ihr und der spektralen Energiedichte des Kristalls besteht ein enger Zusammenhang, den wir im nächsten Abschnitt zur Ermittlung von $w(\omega, q)$ benutzen.

3.2. Bei der Berechnung von $w(\omega, q)$ gehen wir von der idealen spektralen Energieverteilung der Debyeschen Theorie aus. Es sei $d\Omega$ ein Raumwinkel des Ausbreitungsvektors \mathbf{k} der Gitterwellen und \hbar wie üblich der zu einer Kreisfrequenz gehörige Wert des Planckschen Wirkungsquantums. Dann ist die auf $d\Omega$ und $d\omega$ entfallende mittlere Energie $d\bar{\varepsilon}$ der Volumeneinheit nach der Debyeschen Theorie (ω_G = Debyesche Grenzfrequenz)

$$d\bar{\varepsilon} = \sum_{s=1}^3 \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3 \frac{1}{c_s^3} \omega^2 \left\{ \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{kT}\right) - 1} \right\} d\omega d\Omega \quad \omega \leq \omega_G. \quad (3.3)$$

Es bedeutet \mathbf{s} den Polarisationsvektor der Gitterwellen und c_s die zu dieser Polarisierung gehörende Schallgeschwindigkeit. Insbesondere bezieht sich weiterhin c_I auf longitudinale, c_{II} und c_{III} auf transversale Wellen.

²⁷ LEIBFRIED, G.: Gittertheorie der mechanischen und thermischen Eigenschaften der Kristalle, im Handbuch der Physik, Bd. 7/1. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1955.

²⁸ CRAMÉR, H.: Mathematical Methods of Statistics. Princeton: University Press 1951.

²⁹ PÖSCHL, K.: Mathematische Methoden in der Hochfrequenztechnik, S. 93 u. S. 148. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956.

Zur Umrechnung der spektralen Energiedichte nach Gl. (3.3) in die spektrale v^2 -Dichte führen wir vorübergehend ein Polarkoordinatensystem mit dem Pol in Richtung der ξ -Achse ein, dessen Breitengrade φ und Längengrade ϑ ab der ζ -Achse gemessen werden. Dann bestehen zwischen der mittleren Energiedichte $\bar{\varepsilon}$ der drei Wellen mit gemeinsamem Ausbreitungsvektor \mathbf{k} und zueinander orthogonalen Polarisationsvektoren \mathbf{s}_1 , \mathbf{s}_2 und \mathbf{s}_3 die Beziehungen (ρ = Massendichte des Kristalls):

$$\left. \begin{aligned} \bar{\varepsilon}(\mathbf{s}_1) &= \frac{1}{\rho} \frac{1}{c_{\text{I}}^2} \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi \cos^2 \vartheta \bar{\varepsilon}(\mathbf{s}_1) \\ \bar{\varepsilon}(\mathbf{s}_2) &= \frac{1}{\rho} \frac{1}{c_{\text{II}}^2} \frac{1}{4} \cos^2 \vartheta (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi)^2 \bar{\varepsilon}(\mathbf{s}_2) \\ \bar{\varepsilon}(\mathbf{s}_3) &= \frac{1}{\rho} \frac{1}{c_{\text{II}}^2} \frac{1}{4} \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi \bar{\varepsilon}(\mathbf{s}_3) \end{aligned} \right\} \quad (3.4)$$

Werden die Gl. (3.3) und (3.4) zusammengefaßt und wird über ϑ integriert (was einen Faktor π ergibt), so erhält man

$$\left. \begin{aligned} d\bar{\varepsilon} &= \frac{\pi}{\rho} \frac{\omega^2}{(2\pi)^3} \left\{ \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k T}\right) - 1} \right\} \cdot \left\{ \frac{1}{c_{\text{I}}^2} \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{4} \frac{1}{c_{\text{II}}^2} [\cos^4 \varphi - 2 \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi + \sin^4 \varphi + \sin^2 \varphi] \right\} d\omega \cos \varphi d\varphi. \end{aligned} \right\} \quad (3.5)$$

Durch die Beziehungen

$$q = \frac{\omega}{c} \sin \varphi; \quad dq = \frac{\omega}{c} \cos \varphi d\varphi \quad (3.6)$$

kann φ eliminiert werden. Es ergibt sich

$$\left. \begin{aligned} w(\omega, q) &= \frac{\pi}{\rho} \frac{\omega}{(2\pi)^3} \left\{ \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k T}\right) - 1} \right\} \times \\ &\quad \times \left\{ \frac{1}{c_{\text{I}}^4} \left(\frac{c_{\text{I}}^2}{\omega^2} q^2 - \frac{c_{\text{I}}^4}{\omega^4} q^4 \right) + \frac{1}{4} \frac{1}{c_{\text{II}}^4} \left(1 - 3 \frac{c_{\text{II}}^2}{\omega^2} q^2 + 4 \frac{c_{\text{II}}^4}{\omega^4} q^4 \right) \right\} \end{aligned} \right\} \quad (3.7)$$

$w(\omega, q)$ ist für $|q| \geq \omega/c$ und für $\omega > \omega_G$ gleich Null zu setzen.

3.3. Wird Gl. (3.7) in Gl. (3.2) substituiert, so läßt sich die eckige Klammer der Gl. (3.2) explicit berechnen. Es ergibt sich für den Erwartungswert $\psi(\delta\xi, \delta t)$:

$$\left. \begin{aligned} \psi(\delta\xi, \delta t) &= \int_0^\infty \cos(\omega \delta t) \times \\ &\quad \times \left[\frac{1}{\rho} \frac{\omega^2}{(2\pi)^2} K\left(\omega, \delta\xi, \frac{c_{\text{I}}}{c_{\text{II}}}\right) \left\{ \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k T}\right) - 1} \right\} d\omega \right] \end{aligned} \right\} \quad (3.8)$$

$K\left(\omega, \delta\xi, \frac{c_I}{c_{II}}\right)$ ist bis auf einen konstanten Faktor der Korrelationskoeffizient der Spektralanteile mit der Frequenz ω .

$$K\left(\omega, \delta\xi, \frac{c_I}{c_{II}}\right) = \frac{1}{2} \frac{\sin \mathcal{E}_{II}}{\mathcal{E}_{II}} + \frac{5}{2} \frac{\cos \mathcal{E}_{II}}{\mathcal{E}_{II}^2} - \frac{21}{2} \frac{\sin \mathcal{E}_{II}}{\mathcal{E}_{II}^3} - \left. \begin{aligned} & - 24 \frac{\cos \mathcal{E}_{II}}{\mathcal{E}_{II}^4} + 24 \frac{\sin \mathcal{E}_{II}}{\mathcal{E}_{II}^5} + \left(\frac{c_{II}}{c_I}\right)^5 \times \\ & \times \left[-2 \frac{\cos \mathcal{E}_I}{\mathcal{E}_I^2} + 10 \frac{\sin \mathcal{E}_I}{\mathcal{E}_I^3} + 24 \frac{\cos \mathcal{E}_I}{\mathcal{E}_I^4} - 24 \frac{\sin \mathcal{E}_I}{\mathcal{E}_I^5} \right] \end{aligned} \right\} \quad (3.9)$$

mit

$$\mathcal{E}_{II} = \frac{\omega \delta\xi}{c_{II}} \quad \text{und} \quad \mathcal{E}_I = \frac{\omega \delta\xi}{c_I}. \quad (3.10)$$

Der in der eckigen Klammer von Gl. (3.9) enthaltene Anteil der longitudinalen thermischen Wellen an K ist klein gegenüber dem in der ersten Zeile enthaltenen Beitrag der transversalen Wellen.

§ 4. Die Diffusionskonstante D und die mittlere Geschwindigkeit V der Energie-Bildpunkte von Versetzungszusatzoszillatoren

4.1. Die mittlere Verschiebungsgeschwindigkeit V und die Diffusionskonstante D von Diffusionsprozessen mit einer Zufallsvariablen W sind allgemein definiert^{16,17} durch

$$V(W) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{E\{\Delta W|W\}}{\Delta t} \quad (4.1)$$

$$D(W) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{E\{(\Delta W)^2|W\}}{2\Delta t}. \quad (4.2)$$

Beim Grenzübergang ist zu beachten, daß die kleinsten in Betracht gezogenen Zeitintervalle Δt noch groß gegen die mittlere Zeit sein müssen, über die Korrelation zwischen einander folgenden Energieänderungen besteht.

4.2. Bezeichnet $\frac{\partial \eta(\xi, t)}{\partial t}$ die Geschwindigkeit einer Schraubenversetzung am Ort ξ , so wird die Leistung der Gitterwellen an der Versetzung mit Gl. (3.1) zu

$$L = F(\xi, t) \frac{\partial \eta}{\partial t} = 2Gb v \frac{\partial \eta}{\partial t}. \quad (4.3)$$

Die in einem Zeitintervall (t_a, t_b) von den Gitterwellen an der Versetzung geleistete Arbeit beträgt

$$\Delta W = \int_{t_a - \frac{1}{2}}^{t_b + \frac{1}{2}} \int L(\xi, t) d\xi dt. \quad (4.4)$$

Die Streuung dieser Arbeit ist

$$E\{\Delta W \cdot \Delta W\} = \int_{t_a}^{t_b} \int_{t_a}^{t_b} \int_{-\frac{l}{2}}^{+\frac{l}{2}} \int_{-\frac{l}{2}}^{+\frac{l}{2}} E\{L(\xi_1, t_1) \cdot L(\xi_2, t_2)\} d\xi_1 d\xi_2 dt_1 dt_2. \quad (4.5)$$

Hierin bedeutet $E\{L(\xi_1, t_1) \cdot L(\xi_2, t_2)\}$ den Erwartungswert des Produktes von $L(\xi_1, t_1)$ und $L(\xi_2, t_2)$, d.h. mit Gl. (4.3) den Erwartungswert

$$E\{L(\xi_1, t_1) \cdot L(\xi_2, t_2)\} = 4b^2 G^2 E\left\{v(\xi_1, t_1) \cdot \frac{\partial \eta(\xi_1, t_1)}{\partial t_1} \cdot v(\xi_2, t_2) \frac{\partial \eta(\xi_2, t_2)}{\partial t_2}\right\}. \quad (4.6)$$

4.3. Unter den Versuchsbedingungen der von BORDONI^{8,9} sowie anderen Autoren¹⁰⁻¹⁴ durchgeführten Dämpfungsmessungen an Metallen erreichen im Mittel die ersten Versetzungsozillatoren ihre kritische Energie erst nach einer Zeit, die sehr groß gegenüber ihrer Schwingungsperiode ist. Dies läßt den durch unsere weiteren Rechnungen bestätigten Schluß zu, daß die Oszillatoren ihre Energie, bezogen auf die Schwingungsperiode, nur langsam verändern. Die Versetzungsozillatoren führen daher auch im Falle der Wechselwirkung mit thermischen Gitterschwingungen eine Bewegung aus, die über eine Anzahl Umläufe nahezu periodisch ist und die wir daher in Anlehnung an FUES³⁰ als quasiperiodisch bezeichnen. Für die Versetzungsgeschwindigkeit kann man bei der quasiperiodischen Bewegung näherungsweise den Ausdruck benutzen, der sich aus Gl. (2.2) ergibt und für die periodische Oszillatorbewegung gültig ist. Dann sind die Faktoren $\frac{\partial \eta(\xi_1, t_1)}{\partial t_1}$ und $\frac{\partial \eta(\xi_2, t_2)}{\partial t_2}$ in Gl. (4.6) determiniert und können vor das Symbol für den Erwartungswert gezogen werden. Man erhält mit Gl. (3.2)

$$E\{L(\xi_1, t_1) \cdot L(\xi_2, t_2)\} = 4G^2 b^2 \frac{\partial \eta(\xi_1, t_1)}{\partial t_1} \cdot \frac{\partial \eta(\xi_2, t_2)}{\partial t_2} \psi(\delta \xi, \delta t). \quad (4.7)$$

Bei Versetzungsozillatoren mittlerer und nicht zu hoher Energie wirkt sich die endliche Länge l der Versetzung auf die Schwingungsform nicht aus, da die mittlere Länge des in den Oszillator einbezogenen Versetzungsstückes klein gegen l ist. Für $\frac{\partial \eta(\xi_1, t_1)}{\partial t_1}$ und $\frac{\partial \eta(\xi_2, t_2)}{\partial t_2}$ in Gl. (4.7) kann in diesem Energiebereich daher der sich aus Gl. (2.8) ergebende Wert verwendet werden. $\psi(\delta \xi, \delta t)$ ist in Gl. (3.8) angegeben.

Trotz des Näherungscharakters von Gl. (4.7) ergibt die Berechnung der Diffusionskonstanten D mit dem aus Gl. (4.7) resultierenden Ausdruck für $E\{\Delta W \cdot \Delta W\}$ den exakt gültigen Wert von D . Die in Gl. (4.7) vernachlässigten Produkte der von den Kräften $F(\xi, t)$ hervorgerufenen Geschwindigkeitsänderungen mit dazu korrelierten Kräften $F(\xi, t)$ im gleichen Zeitintervall führen in $E\{\Delta W \cdot \Delta W\}$ zu

³⁰ FUES, E.: Störungsrechnung, im Handbuch der Physik, Bd. 5, S. 131. Berlin: Springer 1927.

Erwartungswerten von Produkten höherer als zweiter Ordnung der $v(\xi, t)$. Derartige Erwartungswerte sind zu $(\Delta t)^2$ proportional und verschwinden im Grenzübergang $\Delta t \rightarrow 0$ der Gl. (4.2).

4.4. Wird näherungsweise die Versetzungsgeschwindigkeit $\frac{\partial \eta(\xi, t)}{\partial t}$ durch das erste Glied ihrer Fourier-Reihe bezüglich der Zeit

$$S\{\eta(\xi, t)\} \cdot \omega_E \cos \omega_E t = \left[\frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \eta(\xi, t) \sin \omega_E t d(\omega_E t) \right] \cdot \omega_E \cos \omega_E t \quad (4.8)$$

ersetzt, so ergeben die Gln. (4.2), (4.5) und (4.7) näherungsweise

$$D \doteq 8 \frac{Gb^3 a \tau_p^0}{\pi^2 c_{II} m} k T \cdot M. \quad (4.9)$$

M bedeutet das Integral

$$M = (1 - \alpha^2) \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} S\{\eta(\xi_1, t_1)\} \cdot S\{\eta(\xi_1 + \delta\xi, t_1 + \delta t)\} \times \left. \begin{aligned} &\times \left(\frac{\pi}{4a}\right)^2 K\left(\omega, \delta\xi, \frac{c_I}{c_{II}}\right) \cdot d\left(\frac{\omega_E}{c_{II}} \xi_1\right) \cdot d\left(\frac{\omega_E}{c_{II}} \delta\xi\right). \end{aligned} \right\} \quad (4.10)$$

Wird $S\{\eta(\xi, t)\}$ aus der für Oszillatoren in unendlich langen Versetzungen gültigen Gl. (2.8) errechnet, so ergeben sich durch zweidimensionale numerische Integration für $\alpha = 0,3$; $= 0,5$; $= 0,7$ und $= 0,9$ die Werte $M = 0,0805$; $= 0,0995$; $= 0,0879$ und $= 0,0314$. Für $\alpha = 0$ verschwindet M . Das gleiche gilt für $\alpha = 1$, wenn M mit Gl. (2.8) für einen Oszillator in einer unendlich langen Versetzung berechnet wird.

4.5. Auch für Versetzungsozillatoren kleiner Energie kann die Diffusionskonstante D mit den Gln. (4.9) und (4.10) berechnet werden. Man setzt dazu in Gl. (4.10)

$$S\{\eta(\xi_1, t_1)\} = R \cos\left(\frac{\pi\xi}{l}\right) \quad (4.11)$$

und gibt für l , bzw. $\frac{\pi c_{II}}{l \cdot \omega}$ einen willkürlichen Wert vor. (Er beeinflusst für große l den Wert von M nicht.)

Die Amplitude R wird eliminiert durch

$$W = R^2 \cdot \frac{l}{2} \cdot \frac{m}{2} \omega_E^2. \quad (4.12)$$

Mit den Gln. (2.3) und (2.6) resultiert

$$M = \frac{2\pi}{16} \frac{1}{c_{II}} \sqrt{\frac{Q}{m}} \alpha. \quad (4.13)$$

Die für kleine α gültigen Werte M der Gl. (4.13) lassen sich zusammen mit den am Schluß von 4.4. angegebenen Werten M für mittlere und

große α durch das Polynom

$$M = \frac{2\pi}{16} \frac{1}{c_{II}} \sqrt{\frac{Q}{m}} (\alpha - \alpha^2) \quad (4.14)$$

gut annähern.

4.6. Die mittlere Geschwindigkeit V der Energie-Bildpunkte von Versetzungszusatzoren setzt sich aus zwei Anteilen zusammen. Der erste dieser Anteile, V^R , beschreibt die Dämpfungsverluste des Oszillators. Der zweite, V^T , stimmt mit dem auf die Zeiteinheit bezogenen Erwartungswert der Änderung der Oszillatorenergie überein, die durch die Wechselwirkung des Oszillators mit thermischen Gitterwellen hervorgerufen wird.

Grundsätzlich erhält man V^T , indem man mit Gl. (4.3) und (4.4) den Erwartungswert

$$E\{\Delta W\} = 2Gb \int_{t_a - \frac{1}{2}}^{t_b + \frac{1}{2}} \int E\left\{v(\xi, t) \cdot \frac{\partial \eta(\xi, t)}{\partial t}\right\} d\xi dt \quad (4.15)$$

bildet und den Grenzübergang (4.1) durchführt. Die quasiperiodische Versetzungsgeschwindigkeit $\partial \eta / \partial t$ denken wir uns wie schon in Abschnitt 4.3 in einen determinierten, periodischen Anteil und den von vorangehenden $F(\xi, t)$ hervorgerufenen regellosen Anteil zerlegt. Der periodische Anteil trägt nichts zu $E\{\Delta W\}$ bei, da zwischen ihm und $v(\xi, t)$ keine Korrelation besteht und $v(\xi, t)$ positive und negative Werte mit gleicher Wahrscheinlichkeit annimmt. Hingegen ist ein Teil der regellosen Versetzungsgeschwindigkeit von Kräften $F(\xi, t)$ kurz vor dem betrachteten Moment hervorgerufen und daher zu $v(\xi, t)$ korreliert. $E\{\Delta W\}$ ist daher wie $E\{\Delta W, \Delta W\}$ proportional einem Integral über den Erwartungswert ψ von Produkten $v(\xi_1, t_1) \cdot v(\xi_2, t_2)$. Dieses Integral enthält jedoch im Gegensatz zum Integral für $E\{\Delta W \cdot \Delta W\}$ nicht die zu ξ_1, t_1 und ξ_2, t_2 gehörigen determinierten Geschwindigkeiten als Faktoren im Integranden.

Eine nähere Untersuchung ergibt, daß bei Bewegungen, die als sinusförmig angenähert werden können, zwischen D und V^T die Beziehung

$$D = V^T \cdot W \quad (4.16)$$

besteht. Die Anwendung dieser Gleichung auf Versetzungszusatzoren beliebiger Energie entspricht der gleichen Näherung wie die Berechnung von D mit dem ersten Glied der Fourier-Entwicklung der Versetzungsgeschwindigkeit. Mit dem Näherungspolynom (4.14) und den Gln. (4.9) und (2.3) ergibt sich

$$V^T = \frac{1}{4} \frac{Gb^2}{c_{II}^2} kT \frac{1}{m} \sqrt{\frac{\pi b \tau_p^0}{2a m}} \quad (4.17)$$

4.7. Als Ursache für die Dämpfung der Versetzungsbewegung in Versetzungszustatoren berücksichtigen wir die Abstrahlung elastischer Wellen durch die beschleunigte Versetzung. Die Energieverluste der Versetzungszustatoren infolge dieser Abstrahlung lassen sich näherungsweise mit den Ausdrücken für das emittierte Wellenfeld einer als Ganzes mit der Frequenz ω sinusförmig oszillierenden Versetzung abschätzen, die von ESHELBY³¹ und NABARRO³² angegeben wurden. Ist η_0 die Schwingungsamplitude der Versetzung, so wird die Verschiebung u_ξ dieser Wellen an einem Aufpunkt ξ, η, ζ im Abstand $\sqrt{\eta^2 + \zeta^2}$ von der Versetzung

$$u_\xi = \left. \begin{aligned} & \frac{1}{4} \frac{b}{c_{II}} \omega \eta^0 \sin \frac{\xi}{\sqrt{\eta^2 + \zeta^2}} \times \\ & \times \left\{ J_1 \left[\frac{\omega}{c_{II}} \sqrt{\eta^2 + \zeta^2} \right] \cos \omega t + Y_1 \left[\frac{\omega}{c_{II}} \sqrt{\eta^2 + \zeta^2} \right] \sin \omega t \right\} \end{aligned} \right\} \quad (4.18)$$

J_1 und Y_1 sind die Besselsche und Neumannsche Funktion erster Ordnung. Aus Gl. (4.18) errechnet sich, daß die pro Längeneinheit der Versetzung abgestrahlte Energie im Mittel

$$\frac{d\overline{W}_E}{dt} = -G \left[\frac{1}{4} \frac{b}{c_{II}} \omega \eta_0 \right]^2 \omega \quad (4.19)$$

beträgt.

Die Auslenkung der Versetzung in den Oszillatoren ist klein gegenüber der Länge der Versetzungsausbuchtung. Daher kann Gl. (4.19) näherungsweise auf Teile des in den Versetzungszustator einbezogenen Versetzungsstückes angewendet werden. Aus Gl. (4.18) geht hervor, daß die Amplitude der von einer als Ganzes oszillierenden Versetzung abgestrahlten Wellen proportional zur Amplitude $\omega \eta_0$ der Versetzungsgeschwindigkeit ist. Die von der Längeneinheit der Versetzung abgestrahlte Energie ist dem Quadrat dieser Geschwindigkeitsamplitude proportional, ebenso wie die kinetische Energie der Versetzung beim Durchgang der Versetzung durch die Nullage. Bei diesem Durchgang verschwindet die potentielle Energie und die kinetische Energie ist gleich der Gesamtenergie W . Daher wird die mittlere Energieänderung eines Versetzungszustators näherungsweise

$$V^R = \frac{d\overline{W}}{dt} = -G\omega \left(\frac{1}{4} \frac{b}{c_{II}} \right)^2 \int_0^\infty [\omega \eta_0(\xi)]^2 d\xi = -G\omega \left(\frac{1}{4} \frac{b}{c_{II}} \right)^2 \frac{2}{m} W. \quad (4.20)$$

4.8. An Stelle von W kann in die Differentialgleichung (1.1) der Energieparameter α als Variable eingeführt werden. Sie geht dadurch über in

$$\frac{\partial p}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial \alpha} (V^\alpha p) + \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} (D^\alpha p). \quad (4.21)$$

³¹ ESHELBY, J.D.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **197**, 396 (1949).

³² NABARRO, F.R.N.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **209**, 278 (1950).

Die Koeffizienten D^α und V^α erhält man aus den Ausdrücken (4.9), (4.14) für D , (4.17) für V^T und (4.20) [mit Substitution (2.6) für ω_E] für V^R , indem man durch die aus Gl. (2.3) folgende Proportionalitätskonstante zwischen W und α , bzw. ihr Quadrat dividiert. Es ergibt sich

$$D^\alpha \doteq B(\alpha - \alpha^2) \quad (4.22)$$

und

$$V^\alpha \doteq B(1 - \alpha) - r B \alpha \sqrt{1 - \alpha^2} \quad (4.23)$$

mit den Konstanten

$$B = \frac{\pi^2}{32} \frac{1}{a^2} \frac{G b^2}{c_{II}^2} k T \frac{1}{m^{\frac{3}{2}} \sqrt{Q}} \quad (4.24)$$

und

$$r = \frac{1}{k T} \frac{4a}{\pi} \left(\frac{2a b Q}{\pi} v_p^0 \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.25)$$

Die Konstante r hat eine einfache physikalische Bedeutung: Wie Gl. (2.3) zeigt, ist sie gleich dem Verhältnis der Energie $2 W_k$ zweier einzelner Übersetzungen, d.h. der Grenzenergie W_G der Versetzungsoszillatoren, zur mittleren thermischen Energie $k T$.

§ 5. Die ergodische Verteilung der Versetzungsoszillatoren.

Berechnung der kritischen Oszillatorenergie

5.1. Die Kolmogoroffsche Differentialgleichung (1.1) besitzt unter gewissen Bedingungen, die von GEBELEIN¹⁷ näher untersucht wurden, eine sog. „ergodische Lösung“. Darunter ist zu verstehen, daß die durch die Funktion $p(W, t)$ beschriebene Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Energie der Versetzungsoszillatoren oder Normalschwingungen für hinreichend große t in eine stationäre Gleichgewichtsverteilung $p_0(W)$ übergeht, die von einer speziellen Anfangsverteilung unabhängig ist. Nach GEBELEIN¹⁷ gehorcht $p_0(W)$ der Differentialgleichung

$$p_0(W) V(W) - \frac{d}{dW} [D(W) p_0(W)] = 0. \quad (5.1)$$

Das Integral dieser Differentialgleichung ist

$$p_0(W) = \text{const} \cdot \exp \left[\int \frac{W V - \frac{dD}{dW}}{D} dW \right]. \quad (5.2)$$

Werden in dieser Gleichung für V und D die Ausdrücke (4.23) und (5.19) substituiert, so ergibt sich

$$p_0(\alpha) = \text{const} \cdot \frac{1}{1 - \alpha} \cdot \exp r \left\{ \sqrt{1 - \alpha^2} + \arccos \alpha - 1 - \frac{\pi}{2} \right\}. \quad (5.3)$$

Für sehr kleine α geht $p_0(\alpha)$ in die Boltzmann-Verteilung $\exp(-r\alpha)$ über. Für größer werdende α fällt $p_0(\alpha)$ zunächst steiler als diese

Boltzmann-Verteilung ab, geht dann aber durch ein Minimum, um für $\alpha \rightarrow 1$ infolge des Faktors $1/1 - \alpha$ zu divergieren.

Durch Differenzieren von Gl. (5.3) erhält man für die Lage des Minimums die Bedingungsgleichung

$$\alpha_{\min} = \left(1 - \frac{1}{\rho^2}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (5.4)$$

Die Divergenz von $p_0(\alpha)$ für $\alpha \rightarrow 1$ entspricht physikalisch dem Umstand, daß in einer unendlich langen Versetzung eine Hauptpotentialmulde nicht festliegt. Die Versetzung kann beliebig viele weit voneinander entfernte Übersetzungen enthalten. Das Integral über $p_0(\alpha)$ divergiert für $\alpha \rightarrow 1$ logarithmisch.

In einer endlichen Versetzung der Länge l kann α den Wert 1 nicht erreichen. Aus den Gln. (2.5), (2.6) und (2.4) folgt für seinen Maximalwert

$$\alpha_{\max} = [E(k) - (1 - k^2)K(k)] \div k^2 \div 1 - 16 \exp \left\{ -l \left(\frac{2\pi b \tau_p^0}{aQ} \right)^{\frac{1}{2}} \right\}. \quad (5.5)$$

Im Bereich $0 \leq \alpha \leq \alpha_{\max}$ ist in endlichen Versetzungen $p_0(\alpha)$ beschränkt und integrierbar und kann durch geeignete Festlegung des konstanten Faktors so normiert werden, daß sein Integral zu 1 wird.

5.2. Ebenso wie die ergodische Wahrscheinlichkeitsdichte $p_0(\alpha)$ benötigen wir für die Berechnung der Relaxationsdauer z der Versetzungsoszillatoren im nächsten Paragraphen den zur kritischen Oszillatorenergie W_c , gehörigen Wert α_c , des Energieparameters α . W_c war in § 1 als Energie eines Versetzungsoszillators definiert worden, dessen Übersetzungen sich bei Einwirkung der äußeren Schubspannung τ_A in einem labilen Gleichgewicht befinden.

α_c läßt sich folgendermaßen berechnen:

Infolge τ_A wirkt auf die Längeneinheit der Versetzung die Kraft

$$F_A = \tau_A \cdot b. \quad (5.6)$$

Ändert sich der Abstand $2A$ der Übersetzungen um $d(2A)$, so leistet F die Arbeit

$$dW_A = \tau_A \cdot b \cdot a \, d(2A). \quad (5.7)$$

Diese Arbeit muß gleich der Änderung der Oszillatorenergie W sein, wenn sich der Maximalabstand der Übersetzungen um $d(2A)$ ändert.

$$dW_A = \frac{dW}{dA} dA = \frac{4a}{\pi} \left(\frac{2abQ\tau_p^0}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{dA}{d\alpha} \right)^{-1} d\alpha. \quad (5.8)$$

Aus Gl. (2.8) folgt

$$A = \frac{1}{\lambda} \Re \Im \hbar. \quad (5.9)$$

Mit den Gl. (2.6) kann in Gl. (5.9) λ und \hbar durch α (und die Konstanten Q, τ_p^0, a) ausgedrückt werden. Man bildet $dA/d\alpha$. Dann folgt durch Zu-

sammenfassen der Gln. (5.7) und (5.8)

$$2\tau_A \cdot b \cdot a = \frac{8b\tau_p^0 a}{\pi} \left[-\frac{1}{\alpha_{cr}^2} \operatorname{Ar} \operatorname{Co} \left[\frac{\alpha_{cr}}{\sqrt{1-\alpha_{cr}^2}} + \frac{2}{\alpha_{cr}(1-\alpha_{cr}^2)\sqrt{2\alpha_{cr}^2-1}} \right]^{-1} \right] + 16 \frac{b\tau_p^0 a}{\pi} (1-\alpha_{cr}), \quad (5.10)$$

d. h. näherungsweise

$$\alpha_{cr} \doteq 1 - \frac{\pi\tau_A}{8\tau_p^0}. \quad (5.11)$$

§ 6. Das Anfangs-Randwertproblem zur Berechnung der Relaxationsdauer z der Versetzungssoszillatoren und seine Integration

6.1. Zur Berechnung der Relaxationsdauer z der Versetzungssoszillatoren hat man nach den Überlegungen von §1 das folgende Anfangs-Randwertproblem der Kolmogoroffschen Differentialgleichung (4.21) zu integrieren:

a) Randbedingungen:

I. $p(\alpha, t)$ verschwindet für alle $t \geq 0$ für den zur kritischen Energie W_{cr} gehörigen Wert α_{cr} des Energieparameters α .

$$p(\alpha_{cr}, t \geq 0) \equiv 0. \quad (6.1)$$

II. Da Versetzungssoszillatoren negativer Energie nicht auftreten können, verschwindet für $\alpha=0$ die Wahrscheinlichkeitsströmung.

$$\left[V^\alpha \cdot p - \frac{\partial}{\partial \alpha} (D^\alpha p) \right]_{\alpha=0} \equiv 0. \quad (6.2)$$

b) Anfangswert:

$p(\alpha, t)$ stimmt für $t=0$ mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(\alpha, 0)$ überein, die den Gl. (6.1) und (6.2) genügt.

Werden für D^α und V^α die Funktionen der Gl. (4.22) und (4.23) substituiert, so lautet die Kolmogoroffsche Differentialgleichung (4.21)

$$\frac{\partial p}{\partial (Bt)} = - \frac{\partial}{\partial \alpha} \{ p(1-\alpha-r\alpha\sqrt{1-\alpha^2}) \} + \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} \{ p(\alpha-\alpha^2) \}. \quad (6.3)$$

Zur Aufstellung von Integralen der Gl. (6.3) benutzen wir nach einem Vorschlag von GEBELEIN¹⁷ den Produktansatz

$$p(\alpha, t) = p_0(\alpha) \left[\sum_n \exp(-\kappa_n Bt) \cdot f_n(\alpha) \right]. \quad (6.4)$$

Die Eigenfunktionen $f_n(\alpha)$ müssen der Sturm-Liouvilleschen Differentialgleichung

$$\frac{d}{d\alpha} \left[p_0(\alpha)(\alpha-\alpha^2) \frac{df_n}{d\alpha} \right] + \kappa_n p_0(\alpha) \cdot f_n = 0 \quad (6.5)$$

genügen.

Die zum ersten Eigenwert κ_1 gehörige Eigenfunktion f_1 besitzt im Inneren des Grundgebietes, in unserem Falle also im offenen Intervall $0 < \alpha < \alpha_{cr}$ keine Nullstelle, die n -te Eigenfunktion ($n-1$) Nullstellen³³. In Gl. (6.4) bewirkt somit der $f_1(\alpha)$ als Faktor enthaltende Summand überall in diesem Gebiet eine Verminderung der Wahrscheinlichkeitsdichte. Hingegen bewirken die Summanden mit den anderen Eigenfunktionen in Teilen des Grundgebietes eine Erhöhung, in anderen eine Verminderung der Wahrscheinlichkeitsdichte. Sie beschreiben daher vorzugsweise die Verschiebungen der Wahrscheinlichkeitsdichte innerhalb des Grundgebietes. Der Summand mit $f_1(\alpha)$ ergibt demgegenüber den Hauptanteil der Ausdiffusion der Wahrscheinlichkeit über α_{cr} hinaus. Für unser physikalisches Problem interessiert nur diese Ausdiffusion, die wir somit aus diesem Glied allein entnehmen können.

6.2. Über den Verlauf der Eigenfunktion $f_1(\alpha)$ lassen sich an Hand der Differentialgleichung (6.5) und der Randbedingungen (6.1), (6.2) für $p(\alpha, t)$ die folgenden allgemeinen Schlüsse ziehen: $f_1(\alpha)$ fällt von einem positiven Anfangswert $f_1(0)$ stark monoton zum Wert 0 für α_{cr} ab. Die Steigung von $f_1(\alpha)$ beträgt für $\alpha \rightarrow 0$

$$\left(\frac{df_1}{d\alpha} \right)_{\alpha \rightarrow 0} = -\kappa_1 f_1(0). \quad (6.6)$$

Für $\alpha \rightarrow \alpha_{cr}$ ist sie für $\alpha_{cr} < 1$ beschränkt und negativ. Bei mittleren und großen α fällt $f_1(\alpha)$ mit zunehmendem α steiler ab. Bei kleinen α läßt sich über den Verlauf von $\frac{d^2 f_1}{d\alpha^2}$ nichts aussagen. Somit bleibt offen, ob $f_1(\alpha)$ einen Wendepunkt enthält oder nicht. Sofern er vorhanden ist, kann er nur bei sehr kleinen Werten von α liegen.

6.3. Wird Gl. (6.5) formal integriert, so geht sie über in

$$p_0(\alpha) (\alpha - \alpha^2) \frac{df_n}{d\alpha} = -\kappa_n \int_0^\alpha p_0(\alpha) f_n(\alpha) d\alpha. \quad (6.7)$$

Aus den Gln. (5.3) und (5.11) kann für bei den Dämpfungsmessungen in Frage kommende Werte des Diffusionsparameters r und des kritischen Wertes α_{cr} entnommen werden, daß das Integral

$$\int_0^\alpha p_0(\alpha) d\alpha \quad \alpha \leq \alpha_{cr} \quad (6.8)$$

vorwiegend nur bei kleinen α -Werten anwächst, während es oberhalb von etwa $\alpha = 0,5$ nahezu konstant ist. Da $f_1(\alpha)$ eine beständig abneh-

³³ COURANT, R., u. D. HILBERT: Methoden der mathematischen Physik, Bd. I. Berlin: Springer 1924. Insbes. S. 238 ff.

mende Funktion ist, gilt für $n=1$ das gleiche für das rechts in Gl. (6.7) auftretende Integral. Für $0,5 \leq \alpha \leq \alpha_{cr}$, somit ist näherungsweise

$$\frac{df_1}{d\alpha} = - \frac{\kappa_1}{p_0(\alpha)(\alpha - \alpha^2)} \int_0^{0,5} p_0(\alpha) f_1(\alpha) d\alpha. \quad (6.9)$$

Integration zwischen α_{cr} und 0,5 ergibt

$$f_1(0,5) = \kappa_1 \int_0^{0,5} p_0(\alpha) f_1(\alpha) d\alpha \cdot \int_{0,5}^{\alpha_{cr}} \frac{d\alpha}{p_0(\alpha)(\alpha - \alpha^2)}. \quad (6.10)$$

Eine Abschätzung ergibt, daß der Hauptteil des Abfalls von f_1 im Intervall $0,5 < \alpha < \alpha_{cr}$ liegt, während $f_1(0,5)$ sich prozentuell von $f_1(0)$ nur sehr wenig unterscheidet. Damit wird in guter Näherung

$$\kappa_1 = \left[\int_0^{0,5} p_0(\alpha) d\alpha \cdot \int_{0,5}^{\alpha_{cr}} \frac{d\alpha}{p_0(\alpha)(\alpha - \alpha^2)} \right]^{-1}. \quad (6.11)$$

Unter der gemachten Annahme, daß für die Ausdiffusion der Wahrscheinlichkeit nur die erste Eigenfunktion $f_1(\alpha)$ und der erste Eigenwert κ_1 eine wesentliche Rolle spielt, ergibt sich für die in §1 eingeführte Relaxationsdauer z mit den Gl (6.4) und (6.11) näherungsweise

$$z \doteq \frac{1}{B} \cdot \int_0^{0,5} p_0(\alpha) d\alpha \cdot \int_{0,5}^{\alpha_{cr}} \frac{d\alpha}{p_0(\alpha)(\alpha - \alpha^2)} = \frac{\Pi(\nu, \alpha_{cr})}{B}. \quad (6.12)$$

§ 7. Ermittlung der idealen Peierls-Kraft von Kupfer aus den Dämpfungsmessungen von Bordoni und von Niblett und Wilks

7.1. Die in §6 ermittelte Relaxationsdauer z bezieht sich auf Dämpfungsprozesse, bei denen die Versetzungen aus ihrer ursprünglichen Potentialmulde nur in die nächstbenachbarte übertreten. Bei großen Werten der äußeren Schubspannung τ_A werden sich jedoch Teile der Versetzungen um mehrere Netzebenenabstände a verschieben. In einem solchen Fall wird die empirische Relaxationsdauer $z_e = 1/\omega_A$ größer als z .

Wird näherungsweise $z_e = z$ gesetzt, so kann die ideale Peierls-Spannung aus einer einzelnen Bestimmung eines Dämpfungsmaximums mit Hilfe von Gl. (6.12) ermittelt werden. Eine Auswertung der bisher veröffentlichten Dämpfungskurven unter Benutzung dieser Hypothese wird gesondert veröffentlicht³⁴.

τ_p^0 kann aus Dämpfungsmessungen jedoch auch ohne Voraussetzung über die Proportionalitätskonstante zwischen z_e und z entnommen

³⁴ SEEGER, A., H. DONTZ u. F. PFAFF: Trans. Faraday Soc. 1957.

werden, wenn die Temperaturabhängigkeit von ω_A bekannt ist, d.h. mehrere bei verschiedenen Frequenzen am gleichen Werkstoff gemessene Dämpfungskurven vorliegen.

Zur Auswertung experimenteller Messungen der inneren Reibung wird im allgemeinen der Boltzmannsche Exponentialansatz

$$\omega_A = \frac{1}{z_g} = \frac{1}{z_0} \exp \left\{ -\frac{H}{kT} \right\} \quad (7.1)$$

verwendet. Diesem Ansatz liegt die Vorstellung zugrunde, daß die innere Reibung mit einer sprunghaften Änderung irgendeiner Systemvariablen verknüpft ist und daß dieser Sprung ermöglicht wird, indem durch thermische Schwankungen die erforderliche Aktivierungsenergie H zur Verfügung gestellt wird.

Aus Gl. (7.1) erhält man

$$H = \frac{d \log z_g}{d(1/kT)} = \frac{d \log z}{d(1/kT)}. \quad (7.2)$$

Wird in diese Gleichung für z Gl. (6.12) substituiert, so ergibt sich

$$\begin{aligned} H &= - \frac{d(\log B)}{d(1/kT)} + \frac{d \log \Pi}{d\tau} \frac{d\tau}{d(1/kT)} \Bigg\} \\ &= + kT + \frac{d \log \Pi}{d\tau} \cdot \tau kT. \end{aligned} \quad (7.3)$$

Zur Umformung der ersten in die zweite Zeile von Gl. (7.3) wurden die Gln. (4.24) und (4.25) benutzt.

Durch Umordnen erhält man

$$\frac{H}{kT} - 1 = \tau \frac{d \log \Pi}{d\tau}. \quad (7.4)$$

Die beiden Integrale, als deren Produkt sich nach Gl. (6.12) $\Pi(\tau, \alpha_{cr})$ ergibt, wurden für verschiedene Intervallgrenzen α_{cr} und verschiedene τ durch numerische Integration berechnet. Für $\tau \frac{d \log \Pi}{d\tau}$ ergab sich die in der beigefügten Figur dargestellte Funktion von τ und α_{cr} .

Nach Gl. (5.11) ist α_{cr} bei fest vorgegebener äußerer Schubspannung τ_A nur von τ_p^0 und daher von τ abhängig. Somit kann α_{cr} aus $\tau \frac{d \log \Pi}{d\tau}$ eliminiert werden. Aus experimentellen Werten von H folgt dann mittels Gl. (7.4) unmittelbar τ und mit Gl. (4.25) τ_p^0 .

7.2. Bei Messungen an Kupfer erhielt BORDONI⁹ ein Dämpfungsmaximum bei 28260 Hz und 90° K. Bei den Versuchen von NIBLETT und WILKS¹³ ergab sich für das gleiche Metall ein Maximum bei 1100 Hz und 74° K. Aus diesen beiden Meßwertpaaren errechnet sich

$$H = 18,7 \cdot 10^{-14} \text{ erg}. \quad (7.5)$$

Die Linienspannung Q von fast geraden Schraubenversetzungen in der (111)-Ebene von Kupfer, die die durch Gl. (2.8) beschriebene Ausbuchtung durch Versetzungsoszillatoren enthalten, kann mit einem von SCHÖCK und SEEGER^{35, 36} angegebenen Verfahren bestimmt werden. Man erhält für kurze Versetzungsauslenkungen (z. B. $\alpha = 0,951$; $\Re \sin h \sin \omega_E t = 0,4$) und den weiter unten [s. Gl. (7.10)] ermittelten Wert der idealen Peierls-Spannung.

$$Q = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ dyn.} \quad (7.6)$$

In dieser Arbeit wurde ein konstanter Wert von Q vorausgesetzt, für den wir bei Kupfer Gl. (7.6) zugrunde legen.

Die scheinbare Massendichte der Schraubenversetzungen folgt aus der der allgemeinen Energie-Masseformelnachgebildeten Formel

$$m = \frac{Q}{(c_{II}^a)^2} \quad (7.7)$$

c_{II}^a ist die Geschwindigkeit transversaler Schallwellen, die mit Atomverschiebungen parallel zur (111)-Ebene verbunden sind.

Bei den Dämpfungsmessungen von BORDONI⁹ und von NIBLETT und WILKS¹³ an Kupfer waren die maximalen aufgetragenen Verzerrungen in der Größenordnung 10^{-7} . Gl. (5.11) ergibt daher zusammen mit dem Wert von τ_p^0 aus Gl. (7.10) für den kritischen α -Wert näherungsweise

$$\alpha_{cr} \doteq 0,99985. \quad (7.8)$$

α_{cr} liegt somit zwischen 0,9996 und 1. Man entnimmt der Figur mit dem H -Wert für Kupfer aus Gl. (7.5) bei 90° K

$$r = 6,6. \quad (7.9)$$

Aus Gl. (4.25) errechnet sich mit diesem r -Wert und Q aus Gl. (7.6)

$$\tau_p^0 = 1,6 \cdot 10^8 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2} \quad (7.10)$$

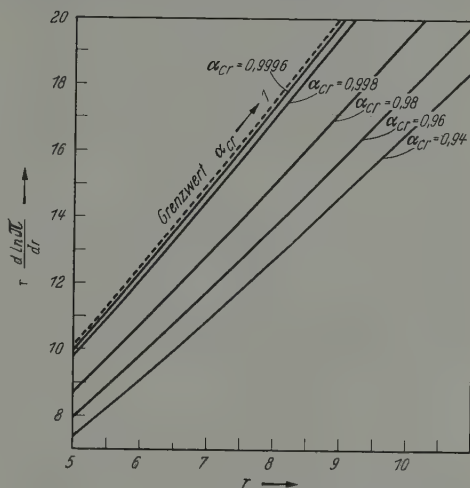


Fig. 1. Diagramm zur Ermittlung der idealen Peierls-Spannung τ_p^0 aus Messungen der Aktivierungsenergie des Tieftemperaturmaximums der inneren Reibung in Metallen

³⁵ SCHÖCK, G.: Dissertation an der Technischen Hochschule Stuttgart, 1954.

³⁶ SCHÖCK, G., u. A. SEEGER: Defects in crystalline solids. Report of 1954 Bristol Conference, The Physical Society London 1954, S. 340.

und bei Zugrundelegung des anisotropen Wertes $G = 3,07 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² für den Schubmodul in der (111)-Ebene von Kupfer

$$\tau_p^0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ G.} \quad (7.11)$$

Für die beiden Halbversetzungen, in die die Versetzungen in der (111)-Ebene kubisch-flächenzentrierter Metalle aufgespalten werden, kann die ideale Peierls-Kraft nach oben mit einer von DIETZE³⁷ angegebenen Formel abgeschätzt werden. Für die Halbversetzungen einer Schraubenversetzung (von DIETZE als 120°-Halbversetzungen bezeichnet) erhält man bei Kupfer, indem man den von DIETZE eingeführten Verschmierungsparameter gleich Null setzt und für die Versetzungsweite den von SEEGER und SCHÖCK³⁸ berechneten Wert benutzt

$$\tau_p^0 (\text{Halbversetzung}) \leq 4,6 \cdot 10^{-4} \text{ G.} \quad (7.12)$$

Die Gln. (7.11) und (7.12) lassen sich gut miteinander vereinbaren.

7.3. Für $\alpha_{cr} = 0,99985$ und $r = 6,6$ wird $\prod(r, \alpha_{cr})$ nach Gl. (6.12) zu $21 \cdot 10^3$. Diesem \prod entspricht in Kupfer bei 90° K ein $z = 2,4 \cdot 10^{-6}$ sec. Da bei den Versuchen von BORDONI $\omega_A/2\pi = (2\pi z_e)^{-1} = 28260$ Hz war, ist z_e etwa doppelt so groß wie z . Die Genauigkeit dieser Proportionalitätskonstanten darf nicht überschätzt werden, da sie von im Rahmen der derzeitigen Meßgenauigkeit liegenden Fehlern bei der Abschätzung der Aktivierungsenergie H stark beeinflußt wird (eine Abweichung von r um ± 1 verändert z fast um eine Größenordnung).

An dieser Stelle möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. U. DEHLINGER, und Herrn Dozenten Dr. A. SEEGER meinen aufrichtigen Dank sagen für die Anregung zu dieser Arbeit und für die wertvollen Hinweise, die sie mir trotz der durch meine Trennung von der Hochschule entstandenen besonderen Schwierigkeiten stets gern erteilt haben.

³⁷ DIETZE, H.D.: Z. Physik **131**, 156 (1952).

³⁸ SEEGER, A., u. G. SCHÖCK: Acta met. **1**, 519 (1953).

Aus dem Physikalischen Institut der Hochschule Bamberg
und dem I. Physikalischen Institut der Universität München

Das Intensitätsverhältnis von Raman- und Rayleigh-Linien beim Tetrachlorkohlenstoff

Von

JOSEF BRANDMÜLLER und HEINZ SCHRÖTTER

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 14. Juni 1957)

Das Verhältnis der Intensitäten von Raman- und Rayleigh-Linien bei der Streuung an flüssigem Tetrachlorkohlenstoff wurde photoelektrisch gemessen. Die von BERNSTEIN und ALLEN¹ angegebenen Korrekturen wurden berücksichtigt. Mit Hilfe der schwankungstheoretischen Streuformel wurden die an flüssigem CCl_4 gemessenen Intensitätsverhältnisse auf die entsprechenden Werte von gasförmigem CCl_4 umgerechnet, aus denen schließlich die Spur $3\alpha'$ und die Anisotropie γ'^2 des Tensors (α') der Ableitung der Polarisierbarkeit nach den Normalkoordinaten berechnet wurden.

A. Einleitung

Ein Vorteil der photoelektrischen Methode in der Raman-Spektroskopie ist die Möglichkeit, die Intensitätsverhältnisse der Linien auch dann genau messen zu können, wenn die Unterschiede in den Intensitäten der einzelnen Linien groß sind. So lag es nahe, die von STUART² als dringend nötig bezeichneten Messungen des Verhältnisses der Intensitäten von Raman- und Rayleigh-Linien in Angriff zu nehmen. Auch MATOSSI³ bedauerte, daß solche Intensitätsangaben bisher nicht vorliegen.

Aus diesem Intensitätsverhältnis und aus den Depolarisationsgraden lassen sich die Spur $3\alpha'_j$ und die Anisotropie $\gamma_j'^2$ des Tensors (α'_j) der Ableitung der Polarisierbarkeit nach den Normalkoordinaten q_j der einzelnen Schwingungen ν_j (im folgenden kurz Polarisierbarkeitsänderung genannt) berechnen, den man nach PLACZEK⁴ erhält, wenn man den Polarisierbarkeitstensor (α) eines Moleküls entwickelt und nach dem ersten Glied abbricht:

$$(\alpha) = (\alpha)_0 + \sum_j \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_j} \right)_0 q_j = (\alpha)_0 + \sum_j (\alpha'_j)_0 q_j. \quad (1)$$

¹ BERNSTEIN, H. J., u. G. ALLEN: J. Opt. Soc. Amer. **45**, 237 (1955).

² STUART, H. A.: Die Physik der Hochpolymeren. I. Die Struktur des freien Moleküls. Berlin 1952.

³ MATOSSI, F.: Z. Naturforsch. **8a**, 61 (1953).

⁴ PLACZEK, G.: Handbuch der Radiologie, Bd. VI/2, S. 205. 1934.

Da Tetrachlorkohlenstoff meist als Bezugssubstanz verwendet wird, erschien es zweckmäßig, die Untersuchungen in dieser Arbeit mit CCl_4 zu beginnen. Eine Ausdehnung der Methode auf andere Substanzen ist leicht möglich. Aus photographischen Aufnahmen des Streuspektrums von Gasen haben STANSBURY, CRAWFORD und WELSH⁵ das Intensitätsverhältnis der Raman- und Rayleigh-Linien von H_2 , D_2 , HCl , HBr , N_2 , O_2 und der totalsymmetrischen Schwingungen von CO_2 und CH_4 bestimmt und daraus die Polarisierbarkeitsänderung berechnet.

Nach der photoelektrischen Methode haben CHIEN und BENDER⁶ dieses Verhältnis für die Flüssigkeiten CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 und C_6H_6 bestimmt. Sie verwendeten die Maximumsintensitäten*, ebenso wie

Tabelle 1. *Verhältnis der Maximumsintensitäten von Raman- und Rayleigh-Linien i_j/i_0 von C_6H_6 nach CHIEN und BENDER (a) und STAMM und SALZMAN (b)*

ν_j (cm^{-1})	605	851	992	1181	1586	1606	3047	3063
$i_j/i_0 \cdot 10^3$ a)	0,619	0,286	4,76	0,666	0,666		3,24	
b)	0,171	0,078	4,14	0,30	0,257	0,195	—	—

STAMM und SALZMAN⁷, die das Verhältnis für C_6H_6 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ angegeben haben. Die Werte der letzteren für C_6H_6 stimmen mit den entsprechenden von CHIEN und BENDER nur in der Größenordnung überein, wie Tabelle 1 zeigt. Dieses Beispiel zeigt deutlich, daß auch photoelektrische Intensitätsmessungen nicht ohne weiteres vergleichbar sind und mit großer Sorgfalt durchgeführt werden müssen.

B. Theoretische Überlegungen

1. Fehlerquellen

BERNSTEIN und ALLEN¹ geben eine große Anzahl von Fehlerquellen an: 1. Spaltbreiteneffekte bei Verwendung der Maximumsintensitäten, 2. Einfluß von Breite und Form der Erregerlinie, 3. Registriergeschwindigkeit und Zeitkonstante der Registrieranordnung, 4. spektrale Empfindlichkeit $\varepsilon(\nu) = 1/\sigma_j$ des Systems Spektrograph/Sekundärelektronenvervielfacher (SEV), 5. Temperatureinflüsse, 6. Konvergenzfehler wegen nichttransversaler Einstrahlung, 7. verschiedene Durchlässigkeit des Spektrographen und verschiedene Empfindlichkeit des SEV für Licht der beiden Polarisationsrichtungen, 8. Reflexionsverluste am Raman-Streurohr, 9. Brechungsindex n der Flüssigkeit und 10. Anzahl N der

* Unter Maximumsintensität versteht man die maximale Erhebung einer Linie über dem Untergrund.

⁵ STANSBURY, E. J., M. F. CRAWFORD u. H. L. WELSH: *Canad. J. Phys.* **31**, 954 (1953).

⁶ CHIEN, J. Y., u. P. BENDER: *J. Chem. Phys.* **15**, 376 (1947).

⁷ STAMM, R. F., u. C. F. SALZMAN: *J. Opt. Soc. Amer.* **43**, 126 (1953).

streuenden Moleküle. Dazu kommen noch bei der Messung der Intensität der Rayleigh-Linie: 11. Streuung an Verunreinigungen der Flüssigkeit, 12. Streuung an den Wänden des Streurohrs und 13. Intensitätsverminderung durch Interferenz infolge der Nahordnung der Moleküle in der Flüssigkeit.

Alle diese Fehlerquellen müssen durch entsprechende Vorsichtsmaßnahmen ausgeschaltet bzw. durch Korrekturfaktoren berücksichtigt werden. Auf die Punkte 1. bis 3., 11. und 12. wird in der experimentellen Voruntersuchung näher eingegangen.

2. Korrekturen für die Intensität der Raman-Linien

Die Korrekturfaktoren für die Punkte 4. bis 10. wurden von BERNSTEIN und ALLEN¹ abgeleitet und begründet. Sie gehen aus von der Formel für die Intensität der Raman-Linie, die sich aus der Polarisierbarkeitstheorie von PLACZEK⁴ für den Fall der Streuung von natürlichem Licht an N Molekülen und Beobachtung senkrecht zur Einstrahlungsrichtung ergibt^{8*}:

$$I_{jw} = \frac{2^7 \pi^5}{135} \cdot \frac{(v_0 - v_j)^4}{\frac{h c v_j}{kT}} \cdot N \cdot \frac{h \cdot g_j}{8 \pi^2 c v_j} \cdot (45 \alpha_j'^2 + 13 \gamma_j'^2) \cdot I_e \quad (2)$$

Darin bedeutet I_{jw} die wahre Intensität der Raman-Linie v_j , v_0 die Wellenzahl der Rayleigh-Linie und I_e die pro Flächeneinheit eingestrahlte Intensität. Da ferner der wahre Depolarisationsgrad der Raman-Linie für natürliches Einfallslight

$$\varrho_{jw} = 6 \gamma_j'^2 / (45 \alpha_j'^2 + 7 \gamma_j'^2), \quad (3)$$

kann man von dem Faktor $(45 \alpha_j'^2 + 13 \gamma_j'^2)$ den Ausdruck $1 + \varrho_{jw} = (45 \alpha_j'^2 + 13 \gamma_j'^2) / (45 \alpha_j'^2 + 7 \gamma_j'^2)$ abspalten und nach links in den Nenner ziehen

$$\frac{I_{jw}}{1 + \varrho_{jw}} = \frac{128 \pi^5}{135} \cdot \frac{(v_0 - v_j)^4}{\frac{1,44 v_j}{T}} \cdot \frac{\delta}{m} \cdot V \cdot \frac{h \cdot g_j}{8 \pi^2 c v_j} \cdot (45 \alpha_j'^2 + 7 \gamma_j'^2) \cdot I_e \quad (4)$$

δ ist die Dichte, m die Masse eines Moleküls und V das wirksame Volumen der Streusubstanz.

Die Korrektur der Fehlerquellen 6. und 7. erfolgt durch den Übergang von den wahren Intensitäten I_{jw} und Depolarisationsgraden ϱ_{jw} zu den beobachteten Größen I_{jb} und ϱ_{jb} . Die spektrale Empfindlichkeit der Meßanordnung wird durch Multiplikation von I_{jb} mit σ_j berücksichtigt.

Beim Vergleich der Intensitäten von Raman-Linien verschiedener Stoffe ist auch der Einfluß des Brechungsindex der Streusubstanz zu

* Bei PLACZEK⁴ fehlt in den Gln. (6b) und (6c) auf S. 277 je ein Faktor $v_j^2 = h/8 \pi^2 c v_j$. Außerdem ist für entartete Schwingungen mit dem Entartungsgrad g_j zu multiplizieren (s. Anhang).

¹⁸ BEHRINGER, J., u. J. BRANDMÜLLER: Z. Elektrochem. **60**, 643 (1956).

beachten. WOODWARD und GEORGE⁹ haben einen Faktor n^2 als Korrektur für den Einfluß des Brechungsindex auf das wirksame Streuvolumen abgeleitet. Die vom Brechungsindex abhängigen Reflexionsverluste an der Grenzfläche Glas/Flüssigkeit des Raman-Streurohrs¹ und der vermutete Einfluß von n auf das innere Feld in der Flüssigkeit⁹ sind durch einen experimentell zu bestimmenden Faktor $R(n)$ zu berücksichtigen^{9a}.

Insgesamt erhält man für die Intensität der Raman-Linien die Formel:

$$\frac{135}{128\pi^5} \cdot \frac{I_{jb}}{I_e} \cdot \frac{\sigma_j R(n) n^2}{1 + \varrho_{jb}} \cdot \frac{8\pi^2 c v_j}{h \cdot g_j} \cdot \frac{m}{\delta \cdot V} \cdot \frac{1 - e^{-\frac{1,44 v_j}{T}}}{(v_0 - v_j)^4} = (45\alpha_j'^2 + 7\gamma_j'^2). \quad (5)$$

3. Korrekturen für die Intensität der Rayleigh-Linie

Es gilt nun, eine entsprechende Formel für die Intensität der Rayleigh-Linie aufzustellen. Dabei ist Punkt 13. zu berücksichtigen, nämlich die teilweise Auslöschung der kohärenten Streustrahlung durch Interferenz infolge der Nahordnung der Moleküle in der Flüssigkeit. Der Faktor F , um den die Intensität der Rayleigh-Linie bei der Streuung in der Flüssigkeit gegenüber der Streuung an einer gleichen Anzahl von Molekülen im Gas geschwächt wird (im folgenden kurz Schwächungsfaktor genannt), läßt sich berechnen, indem man die schwankungstheoretische Streuformel für Flüssigkeiten mit der Streuformel für Gase in Beziehung setzt. Nach der Schwankungstheorie von SMOLUCHOWSKI¹⁰ und EINSTEIN¹¹ und einer Ergänzung von CABANNES¹² berechnet sich der Trübungskoeffizient τ_f einer Flüssigkeit aus den statistischen Schwankungen der Dichte bzw. des Brechungsindex zu

$$\tau_f = \frac{8\pi^3}{3\lambda_0^4} \cdot k T \beta \left[2n \delta \cdot \frac{dn}{d\delta} \right]^2 \cdot \frac{6(1 + \varrho_{0w})}{6 - 7\varrho_{0w}}. \quad (6)$$

Je nachdem, ob man annimmt, daß das innere Feld die Schwankungen von Dichte und Brechungsindex voll oder überhaupt nicht mitmacht, nimmt der in der Formel (6) in eckige Klammern gesetzte Ausdruck

$$f(n) = 2n \delta \frac{dn}{d\delta} \quad (7)$$

verschiedene Werte an¹³. Im ersten Fall gilt $f^2(n) = [(n^2 - 1)(n^2 + 2)/3]^2 = 2,47$, im zweiten Fall $f^2(n) = (n^2 - 1)^2 = 1,30$ für CCl_4 bei $\lambda_0 = 4358 \text{ \AA}$.

⁹ WOODWARD, L.A., u. J.H.B. GEORGE: Proc. Phys. Soc. Lond. B **64**, 780 (1951).

^{9a} LONG, D.A., D.C. MILNER u. A.G. THOMAS: Proc. Roy. Soc. Lond. A **237**, 197 (1956).

¹⁰ SMOLUCHOWSKI, M. v.: Ann. d. Phys. **25**, 205 (1908).

¹¹ EINSTEIN, A.: Ann. d. Phys. **33**, 1275 (1910).

¹² CABANNES, J.: La diffusion moléculaire de la lumière. Paris 1929.

¹³ STUART, H.A.: Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 8/II. 1936.

Eine experimentelle Entscheidung über diese Frage war lange Zeit nicht möglich. STUART¹³ kommt zu dem Schluß, daß $f(n)$ sicher zwischen den beiden angeführten Werten liegt.

In einer Arbeit von CARPENTER und KRIGBAUM¹⁴ werden neuere Messungen des „Rayleigh-Verhältnisses“ R_u zusammengestellt, das mit dem Trübungskoeffizienten τ_f durch die Beziehung

$$\tau_f = (16\pi/3) R_u \quad (8)$$

verknüpft ist. R_u kennzeichnet die von der Volumeneinheit unter einem rechten Winkel gestreute Intensität. Es gilt

$$R_u = \frac{\pi^2 k T \beta}{2\lambda_0^4} \left[2n\delta \frac{dn}{d\delta} \right]^2 \cdot \frac{6(1 + \varrho_{0w})}{6 - 7\varrho_{0w}}. \quad (9)$$

Die meisten der dort angeführten Arbeiten beziehen sich auf Benzol, die Streuung an Tetrachlorkohlenstoff wurde von CARR und ZIMM¹⁵ sowie MARON und LOU¹⁶ untersucht. Bei der Wellenlänge $\lambda_0 = 4358 \text{ \AA}$ erhalten die ersteren $R_u = 15,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \pm 5\%$ bei 30° C , die letzteren $R_u = 14,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ bei 25° C , also gut übereinstimmende Werte. Die Zuverlässigkeit ihrer Messungen wird von CARPENTER und KRIGBAUM¹⁴ diskutiert. Aus R_u und den anderen bekannten Werten läßt sich nun nach Gl. (9) der Faktor $f^2(n)$ berechnen. Es ergibt sich $f^2(n) = 2,19$ bzw. $2,20$. Eine vorsichtige Abschätzung der Genauigkeit der eingehenden Größen ergibt eine Fehlergrenze von 10% . Für den Trübungskoeffizienten τ_g bei der Streuung an Gas erhält man nach PLACZEK⁴ für δ/m Moleküle je Volumeneinheit

$$\tau_g = \frac{128\pi^5}{135\lambda_0^4} \cdot \frac{\delta}{m} \cdot (45\alpha_0^2 + 10\gamma_0^2). \quad (10)$$

$3\alpha_0$ ist die Spur und γ_0^2 die Anisotropie des Polarisierbarkeitstensors. Bildet man das Verhältnis der beiden nach (6) und (10) berechneten Trübungskoeffizienten, so erhält man für den Schwächungsfaktor

$$F = \frac{\tau_g}{\tau_f} = \frac{16\pi^2}{45} \cdot \frac{\delta}{mkT\beta} \cdot \frac{(45\alpha_0^2 + 10\gamma_0^2)}{f^2(n)} \cdot \frac{6 - 7\varrho_{0w}}{6(1 + \varrho_{0w})}. \quad (11)$$

Für die einzelnen Größen wurden folgende Zahlenwerte eingesetzt: $T = (311 \pm 3)^\circ \text{ K}$ (gemessen), $\delta = (1,560 \pm 0,006) \text{ g cm}^{-3}$, $m = 255,38 \cdot 10^{-24} \text{ g}$, $k = 1,380 \cdot 10^{-16} \text{ erg grad}^{-1}$, isotherme Kompressibilität $\beta = (120 \pm 3) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ dyn}^{-1}$, $\alpha_0 = 105 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$, $\gamma_0^2 = (0,27 \pm 0,15) \cdot 10^{-47} \text{ cm}^6$ und $\varrho_{0w} = 0,052 \pm 0,004$ (s. STUART²) sowie $f^2(n) = 2,2 \pm 0,2$. Daraus ergibt sich für den Schwächungsfaktor der Wert $F = 8,4 \pm 0,9$.

Bei Streuung von natürlichem Licht an N Gasmolekülen und Beobachtung senkrecht zur Einstrahlungsrichtung gilt für die Intensität

¹⁴ CARPENTER, D. K., u. W. R. KRIGBAUM: J. Chem. Phys. **24**, 1041 (1956).

¹⁵ CARR, C. J., u. B. H. ZIMM: J. Chem. Phys. **18**, 1616 (1950).

¹⁶ MARON, S. H., u. R. L. LOU: J. Polymer. Sci. **14**, 273 (1954).

der Rayleigh-Linie nach PLACZEK⁴

$$I_{0w} = \frac{128\pi^5}{135\lambda_0^4} \cdot N \cdot (45\alpha_0^2 + 13\gamma_0^2) \cdot I_e. \quad (12)$$

Auch hier wird wieder [s. Gl. (4)] ein Faktor $(1 + \varrho_{0w})$ nach links in den Nenner gezogen:

$$\frac{I_{0w}}{1 + \varrho_{0w}} = \frac{128\pi^5}{135} \cdot \gamma_0^4 \cdot N \cdot (45\alpha_0^2 + 7\gamma_0^2) \cdot I_e. \quad (13)$$

Daraus ergibt sich nach Einführung der Korrekturfaktoren und zusätzlicher Berücksichtigung des Schwächungsfaktors F eine der Gl. (5) entsprechende Gleichung für die Rayleigh-Linie

$$\frac{135}{128\pi^5} \cdot \frac{I_{0b} \cdot F}{I_e} \cdot \frac{\sigma_0 R(n) n^2}{1 + \varrho_{0b}} \cdot \frac{m}{\delta \cdot V} \cdot \frac{1}{\nu_0^4} = 45\alpha_0^2 + 7\gamma_0^2. \quad (14)$$

Aus (5) und (14) folgt nunmehr

$$\left. \begin{aligned} &45\alpha_j'^2 + 7\gamma_j'^2 \\ &= \frac{I_{jb}}{I_{0b}} \cdot \frac{1 + \varrho_{0b}}{1 + \varrho_{jb}} \cdot \frac{\sigma_j}{\sigma_0} \cdot \frac{\nu_0^4}{(\nu_0 - \nu_j)^4} \cdot \left(1 - e^{-\frac{1,44\nu_j}{T}}\right) \cdot \frac{8\pi^2 c \nu_j}{h \cdot g_j \cdot F} \cdot (45\alpha_0^2 + 7\gamma_0^2) \\ &= J_{j\text{kor}} \cdot \frac{8\pi^2 c \nu_j}{h} \cdot \frac{1}{g_j} \cdot \frac{1}{F} \cdot (45\alpha_0^2 + 7\gamma_0^2). \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Auf der rechten Seite der Gleichung stehen jetzt nur noch bekannte oder meßbare Größen. Im Rahmen dieser Arbeit werden gemessen: a) die relativen integrierten Intensitäten der Raman- und Rayleigh-Linien von CCl_4 , I_{jb} und I_{0b} , b) die spektrale Empfindlichkeit der Meßanordnung $\varepsilon(\nu) = 1/\sigma_j$, c) die Depolarisationsgrade der Raman- und Rayleigh-Linien von CCl_4 , ϱ_{jb} und ϱ_{0b} .

Aus den nach Gl. (15) erhaltenen Werten für $45\alpha_j'^2 + 7\gamma_j'^2$ und den von RANK u. Mitarb.^{17,18} gemessenen wahren Depolarisationsgraden [Gl. (3)] lassen sich dann die beiden Größen α_j' und $\gamma_j'^2$ berechnen.

C. Experimentelle Anordnung

Die Messungen erfolgten mit der von BRANDMÜLLER und MOSER^{19,20} beschriebenen Anordnung mit der Raman-Lampe und dem GH-Spektrographen der Firma Steinheil mit der Raman-Optik. Der Hg-S 700-Brenner der Quarzlampengesellschaft Hanau wurde mit Gleichstrom von 5 Amp betrieben. Zur Erhöhung der Intensität wurden die Reflektoren der Lampe mit MgO bedampft²¹. Das Streurohr hatte einen

¹⁷ RANK, D.H.: J. Opt. Soc. Amer. **37**, 798 (1947).

¹⁸ DOUGLAS, A.E., u. D.H. RANK: J. Opt. Soc. Amer. **38**, 281 (1948).

¹⁹ BRANDMÜLLER, J., u. H. MOSER: Sitzgsber. bayer. Akad. Wiss. **1952**, 182.

²⁰ BRANDMÜLLER, J., u. H. MOSER: Ann. Phys. VI **13**, 253 (1953).

²¹ MENZIES, A.C., u. J. SKINNER: J. Sci. Instrum. **26**, 299 (1949).

Durchmesser von 2 cm und eine Länge von 20 cm und wurde mit einer Linse von $f=3,1$ cm Brennweite nach den Vorschriften von NIELSEN²² und HANSEN²³ in den Kollimator abgebildet, um zu vermeiden, daß nicht-molekulares Streulicht in den Spektrographen kommt (Fehlerquelle 12)²⁴. Hinter der Kollimatorlinse befand sich eine quadratische Aperturblende von 36 mm Seitenlänge, um dem Lichtbündel im Spektrographen eine rechteckige Begrenzung zu geben und ein symmetrisches Linienprofil zu erhalten²⁵.

Die Registriergeschwindigkeit war $18 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$. Eine Ausgangsspaltbreite von 10μ entspricht bei Hg-e etwa $1,3 \text{ cm}^{-1}$. Etwa 3 cm hinter dem Ausgangsspalt befand sich ein SEV vom Typ RCA 1 P 21, der mit Spannungen von 1000, 1100 und 1200 V betrieben wurde. Der Tintenschreiber der Firma Siemens wurde mit dem größtmöglichen Papieranschub von 1200 mm/Std verwendet, um den Fehler bei der Ermittlung der integrierten Intensitäten zu vermindern. Die Integration der Linien erfolgte mit einem Ott-Planimeter.

Die Empfindlichkeit der SEV-Anordnung konnte um einen Faktor 3000 verändert werden. Die spektrale Empfindlichkeit $\varepsilon(\nu)$ der Meßanordnung wurde mit Hilfe einer Wolframbandlampe Wi 16 der Firma Osram bestimmt. Sie wurde von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig für die Verteilungstemperaturen 2300, 2500 und 2700°K geeicht. Zur Messung diente die Strahlung einer Kreisfläche in der Mitte des Bandes, die durch eine Kerbe gekennzeichnet ist. Die Ausblendung des Kreises erfolgte durch eine Zwischenabbildung des Bandes auf eine Irisblende.

Die Messung der Depolarisationsgrade ρ_b erfolgte nach der Methode von EDSALL und WILSON²⁶. Dazu wurde das Raman-Rohr mit einer Polarisationsfolie umwickelt und zwar so, daß das Einfallslight einmal parallel zur Achse des Streurohrs und einmal senkrecht dazu polarisiert wurde.

D. Experimentelle Ergebnisse

1. Voruntersuchungen

Um eine Verfälschung der Intensität der Rayleigh-Linie durch nicht-molekulare Streuung an Staubeilchen in der Flüssigkeit zu verhindern (Fehlerquelle 11), wurde der Tetrachlorkohlenstoff vom Reinheitsgrad pro analysi durch Membranfilter der Membranfilter-Gesellschaft, Göttingen, mit der Durchlässigkeitsstufe „fein“ (Porengröße 0,2 bis $0,5 \mu$)

²² NIELSEN, J.R.: J. Opt. Soc. Amer. **20**, 701 (1930); **37**, 494 (1947).

²³ HANSEN, G.: Optik **6**, 337 (1950).

²⁴ BRANDMÜLLER, J.: Optik **12**, 389 (1955).

²⁵ MOSER, H.: Sitzgsber. bayer. Akad. Wiss. **1955**, 53.

²⁶ EDSALL, J.T., u. E.B. WILSON: J. Chem. Phys. **6**, 124 (1938).

gefiltert²⁷. Um die Möglichkeit einer neuen Verunreinigung nach der Filtration auszuschließen, wurde der Filtrationsapparat „Stefi 4“ der Membranfilter-Gesellschaft direkt auf das zu füllende Streurohr aufgesetzt. Die fortschreitende Reinigung des CCl_4 wurde an Hand der Zunahme des Verhältnisses der Intensitäten von Raman- und Rayleigh-Linien verfolgt; nach viermaliger Filtration zeigte sich keine weitere Zunahme. Tabelle 2 zeigt Werte des Verhältnisses der Maximumsintensitäten bei einer Spektrographenspaltbreite von $17,5 \mu$ und einer Ausgangsspaltbreite von 36μ für verschiedene Reinheitsgrade. Die Wellenzahlen ν_j und die Zuordnung der Linien sind dem Buch von HERZBERG²⁸ (S. 311) entnommen. Die Doppellinie $e - 762/790 \text{ cm}^{-1}$ entsteht durch

Tabelle 2. *Verhältnis der Maximumsintensitäten von Raman- und Rayleigh-Linien für verschiedene Reinheitsgrade*

Symmetrieklasse $\nu_j \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	ν_1 A_1 + 459	ν_2 F_2 + 314	ν_3 E + 218	ν_0 Hg-e	ν_3 E - 218	ν_2 F_2 - 314	ν_1 A_1 - 459	ν_3 F_2 - 762/790	a
CCl_4 puriss. . . .	0,19	0,38	0,46	1000	1,43	1,66	1,83	0,43	1
CCl_4 p.a.	0,24	0,45	0,54	1000	1,65	1,90	2,10	0,48	2
CCl_4 p.a. gef. . .	0,24	0,45	0,57	1000	1,72	2,00	2,26	0,51	3

Fermi-Resonanz der beiden Schwingungen ν_3 und $\nu_1 + \nu_4$; die gesamte Intensität beider Linien ist jedoch nach FERMI²⁹ ν_3 zuzuschreiben. Die Anzahl der Messungen, aus deren Ergebnissen Mittelwerte gebildet wurden, sind in der mit a bezeichneten Spalte eingetragen.

In der Literatur werden häufig Maximums-Intensitäten angegeben (z.B. ^{6,7}), deren Werte jedoch offensichtlich von der verwendeten Spaltbreite abhängig sind, sofern nicht alle Linien die gleiche Form und Breite haben, was meistens nicht der Fall ist. Die Verwendung von integrierten Intensitäten schließt diesen Fehler aus. Im folgenden soll die Abhängigkeit der integrierten und der Maximumsintensität sowie der Halb- und Zehntelwertsbreite der Linien von der Spektrographen- und Ausgangsspaltbreite näher untersucht werden. Besonderes Augenmerk wird dabei der Frage gewidmet, ob es nicht möglich ist, durch weite Öffnung des Ausgangsspalt es die gesamte Linie zu erfassen, so daß die Maximumsintensität gleich der integrierten Intensität wird. Nach SUSCHTSCHINSKI³⁰ reicht dazu für die meisten Linien eine Ausgangsspaltbreite von 30 cm^{-1} aus.

In der ersten Reihe der Messungen wurde bei einer Spektrographenspaltbreite von $s_1 = 17,5 \mu$ die Ausgangsspaltbreite s_2 von 7 bis 400μ

²⁷ BRANDMÜLLER, J.: Sitzgsber. bayer. Akad. Wiss. **1954**, 201.

²⁸ HERZBERG, G.: Molecular Spectra and Molecular Structure II. New York 1945.

²⁹ FERMI, E.: Z. Physik **71**, 250 (1931).

³⁰ SUSCHTSCHINSKI, M.M.: Z. eksp. teor. Fiz. **22**, 765 (1952).

verändert. Das Verhältnis der integrierten Intensitäten I_j/I_0 erwies sich im Bereich von 7 bis 100 μ innerhalb der Meßfehler als konstant (Fig. 1a). Das Verhältnis der Maximumintensitäten i_j/i_0 nimmt mit der Ausgangsspaltbreite s_2 ständig zu und nähert sich schließlich für Spaltbreiten von einigen 100 μ dem Wert des Verhältnisses der integrierten Intensitäten (Fig. 1b). Der Grad dieser Annäherung ist jedoch je nach der Breite der Raman-Linien verschieden. Bei $s_2 = 400 \mu$ ist die Übereinstimmung von I_j/I_0 und i_j/i_0 für $e-218 \text{ cm}^{-1}$ und $e-314 \text{ cm}^{-1}$ recht gut (Abweichung 3%), für $e-459 \text{ cm}^{-1}$ schlecht (-10%). Die Doppellinie $e-762/790 \text{ cm}^{-1}$ nimmt wegen ihrer großen Breite eine Sonderstellung ein (-25%). Dabei kommt es nicht so sehr auf die Halbwertsbreite, als vielmehr auf die Gesamtbreite der Linie einschließlich Ausläufer an. Um

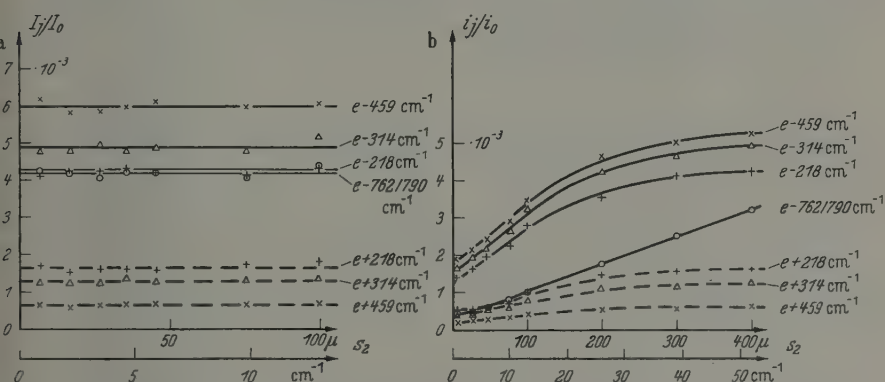


Fig. 1 a u. b. a Verhältnisse der integrierten und b der Maximums-Intensitäten in Abhängigkeit von der Ausgangsspaltbreite s_2

dies zu veranschaulichen, wurden in Fig. 2 die Halb- und Zehntelwertsbreiten der einzelnen Linien in Abhängigkeit von der Ausgangsspaltbreite s_2 aufgetragen. Es zeigt sich, daß die HWB der Linien $e-218$, $e-314$ und $e-459 \text{ cm}^{-1}$ nahezu einander gleich sind, dagegen die ZWB von $e-459 \text{ cm}^{-1}$ größer ist als die der beiden anderen Linien. Dies hat zweierlei Gründe. Erstens hat diese Linie eine ausgeprägte Isotopenstruktur. Aus der relativen Häufigkeit der beiden Chlorisotope Cl^{35} und Cl^{37} von 3,06:1 läßt sich berechnen, daß CCl_4 aus 32,4% CCl_4^{35} , 42% $\text{CCl}_3^{35}\text{Cl}^{37}$, 20,7% $\text{CCl}_2^{35}\text{Cl}_2^{37}$, 4,5% $\text{CCl}^{35}\text{Cl}_3^{37}$ und 0,4% CCl_4^{37} besteht. Die Überlagerung der ν_1 -Schwingungen dieser Moleküle, die etwa um je 3 cm^{-1} gegeneinander verschoben sind^{31,32}, ergibt ein Linienprofil, das von MENZIES³³ angegeben wurde.

³¹ LANGSETH, A.: Z. Physik **72**, 350 (1931).

³² WU, C.K., u. G.B. SUTHERLAND: J. Chem. Phys. **6**, 114 (1938).

³³ MENZIES, A.C.: Proc. Roy. Soc. Lond. **172**, 89 (1939).

Zweitens treten schwache Fermi-Resonanzen auf, wie von HORIUTI³⁴ berechnet und von RANK und VAN HORN³⁵ für flüssiges und von WELSH,

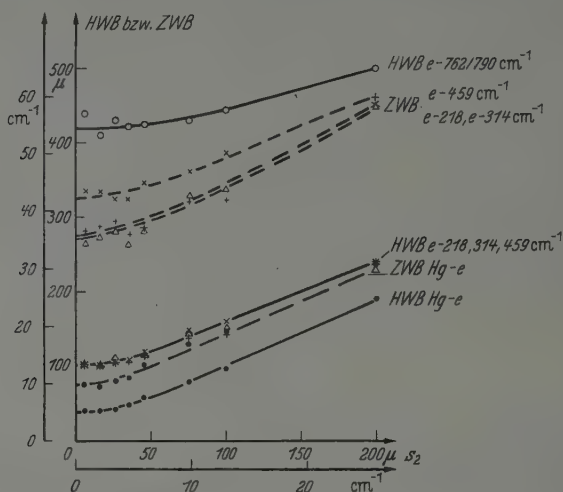


Fig. 2. Halb- (HWB) und Zehntelwertsbreiten (ZWB) in Abhängigkeit von der Ausgangsspaltbreite s_2

CRAWFORD, THOMAS und LOVE³⁶ für gasförmiges CCl_4 experimentell bestätigt wurde. Es handelt sich um die Schwingungen ($\nu_3 - \nu_4$) = 790 —

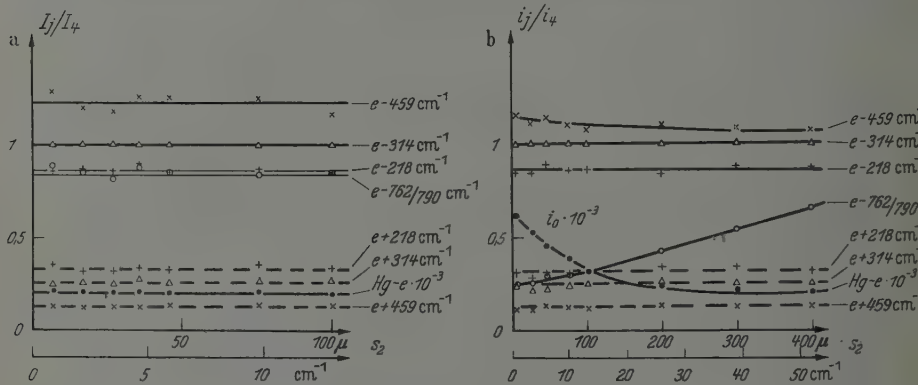


Fig. 3 a u. b. a Integrierte und b Maximums-Intensitäten relativ zur Intensität der Linie $e-314 \text{ cm}^{-1}$ in Abhängigkeit von der Ausgangsspaltbreite

$314 - 476 \text{ cm}^{-1}$ und $2\nu_2 = 436 \text{ cm}^{-1}$. Eine weitere Steigerung der Spaltbreite über 400μ ($\approx 52 \text{ cm}^{-1}$) hinaus ist nicht sinnvoll, da sich dann die

³⁴ HORIUTI, J.: Z. Physik **84**, 380 (1933).

³⁵ RANK, D.H., u. J.A. VAN HORN: J. Opt. Soc. Amer. **36**, 454 (1946).

³⁶ WELSH, H.L., M.F. CRAWFORD, T.R. THOMAS u. G.R. LOVE: Canad. J. Phys. **30**, 577 (1952).

Hg-e, -f und -g-Linien überlappen und eine genaue Messung nicht mehr möglich ist. Außerdem läßt sich bei den Raman-Linien der Unter-

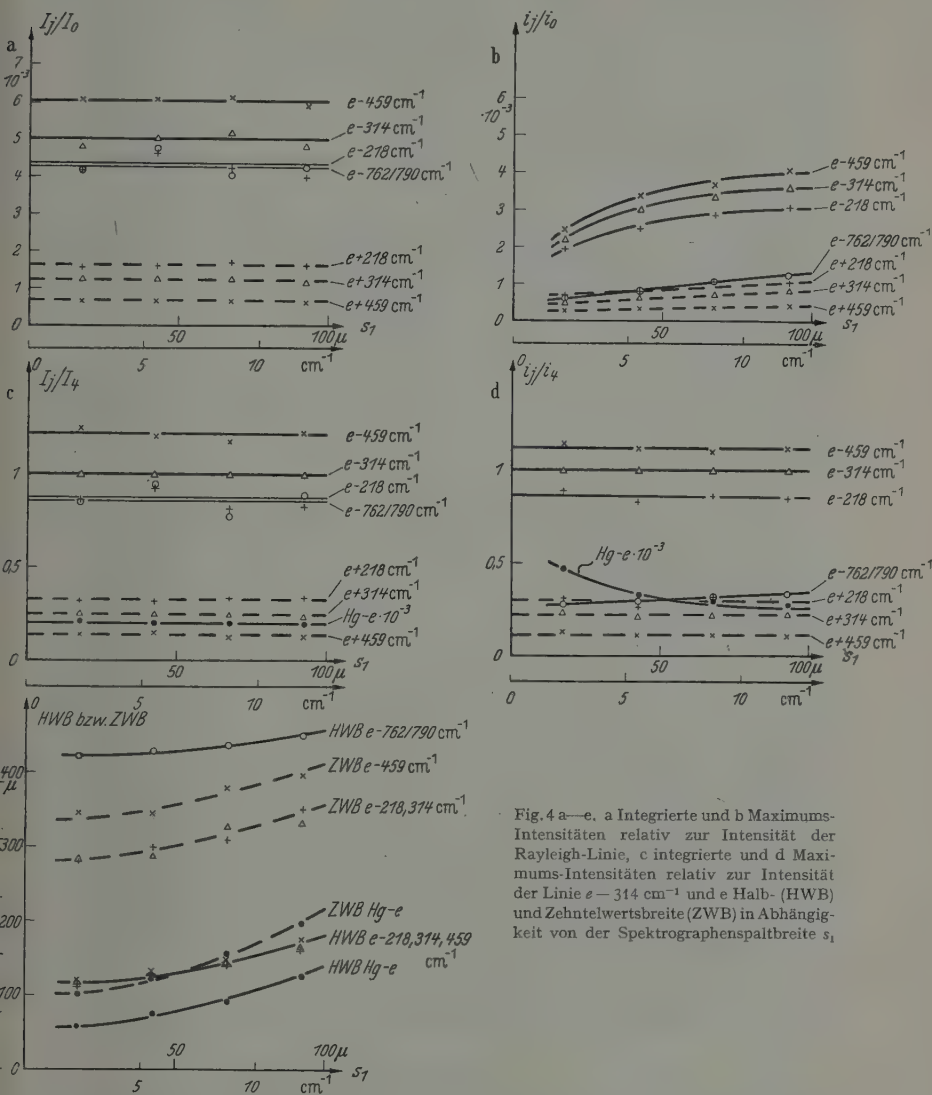


Fig. 4 a—e. a Integrierte und b Maximum-Intensitäten relativ zur Intensität der Rayleigh-Linie, c integrierte und d Maximum-Intensitäten relativ zur Intensität der Linie $e-314\text{ cm}^{-1}$ und e Halb- (HWB) und Zehntelwertbreite (ZWB) in Abhängigkeit von der Spektrographenspaltbreite s_1 .

grund nicht mehr klar von der Linie trennen, was zu Fehlern bei der Bestimmung der Intensität Anlaß gibt.

Aus den genannten Gründen ist dieses Verfahren zur Ermittlung der integrierten Intensitäten durch Messung mit breitem Austrittsspalt

wegen der verschiedenen Breite und Form der Linien für CCl_4 nicht anwendbar. Bei einer Spaltbreite von $230\ \mu$, die dem von SUSCHTSCHINSKIJ³⁰ angegebenen Wert von $30\ \text{cm}^{-1}$ entspricht, sind die Unterschiede zwischen I_j/I_0 und i_j/i_0 noch beträchtlich.

Etwas anders wird das Bild, wenn man die Intensitäten relativ zur Intensität der Linie $e - 314\ \text{cm}^{-1}$ angibt (Fig. 3). Bei der Linie $e - 218\ \text{cm}^{-1}$, die die gleiche Breite und die gleiche Form wie die Bezugslinie hat, ist für alle Spaltbreiten $i_2/i_4 = I_2/I_4$. Die Übereinstimmung bei der Linie $e - 459\ \text{cm}^{-1}$ wird mit steigender Spaltbreite immer schlechter, da die abgeschnittenen Ausläufer der Linie prozentual desto stärker ins Gewicht fallen, je vollständiger die Bezugslinie erfaßt wird. Die Maximumintensität der breiten Doppellinie $e - 762/790\ \text{cm}^{-1}$ zeigt wieder langsamen Anstieg, während die der schmalen Rayleigh-Linie bis auf den Wert der integrierten Intensität abfällt.

Im weiteren Verlauf der Messungen wurde bei einer Ausgangsspaltbreite von $s_2 = 46\ \mu$ ($\approx 6\ \text{cm}^{-1}$) die Spektrographenspaltbreite s_1 von $17,5$ bis $92\ \mu$ verändert. Dabei zeigte sich im wesentlichen das gleiche Bild wie bei Veränderung der Ausgangsspaltbreite (Fig. 4).

Auf Grund der Ergebnisse der Voruntersuchung wurden für die endgültige Messung nur integrierte Intensitäten verwendet und eine Spektrographenspaltbreite von $17,5\ \mu$ und eine Ausgangsspaltbreite von $23\ \mu$ (spektralgleiche Spalte) eingestellt. Damit ist die Fehlerquelle 1 ausgeschaltet. Die Breite der Erregerlinie $\text{Hg}-e$ war durch den verwendeten $\text{Hg-S 700-Hochdruckbrenner}$ gegeben, ihre Halbwertsbreite beträgt nach BRANDMÜLLER²⁷ $25\ \mu$, das entspricht $3,2\ \text{cm}^{-1}$. Da die Breite der Erregerlinie nur das Verhältnis der Maximumintensitäten, nicht das der integrierten Intensitäten beeinflusst, kann auch die Fehlerquelle 2 das Ergebnis nicht verfälschen. Die Registriergeschwindigkeit war $18\ \text{cm}^{-1}/\text{sec}$ und die Zeitkonstante $3\ \text{sec}$, so daß die Feder des Tintenschreibers der Kontur der Linien gut folgen konnte. Darüber hinaus zeigten BERNSTEIN und ALLEN¹, daß die integrierte Intensität von der Zeitkonstante nicht beeinflusst wird, sondern nur die Halbwertsbreite und die Maximumintensität (Fehlerquelle 3).

Damit sind alle oben genannten Fehlerquellen, soweit sie nicht im folgenden durch Korrekturen berücksichtigt werden, ausgeschlossen.

2. Meßergebnisse

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse zusammengestellt. I_{jb} sind die Mittelwerte von 20 Messungen für die integrierten Intensitäten, bezogen auf $I_{0b} = 1000$.

Zur Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit der Meßanordnung ist die gemessene Intensitätsverteilung der Strahlung der Wolframband-

lampe zu der nach dem Planckschen Strahlungsgesetz berechneten Intensitätsverteilung

$$\int_{\nu}^{\nu+\delta\nu} i_{\nu} d\nu \sim \int_{\nu}^{\nu+\delta\nu} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\frac{hc\nu}{kT}} - 1} \approx \frac{\nu^3 \delta\nu}{e^{\frac{hc\nu}{kT}} - 1} \quad (16)$$

ins Verhältnis zu setzen. Für $\delta\nu$ wurde der der Ausgangsspaltbreite entsprechende Wellenzahlbereich eingesetzt. Fig. 5 zeigt den Verlauf

Tabelle 3. Zusammenstellung der Meßergebnisse

ν_j (cm ⁻¹)	ν_1 e+459	ν_4 e+314	ν_3 e+218	ν_0 Hg-e	ν_2 e-218	ν_4 e-314	ν_1 e-459	ν_3 e-762/790
I_{jb} . . .	0,675	1,24	1,59	1000	4,41	5,12	6,05	4,32
Mittl. F. .	± 0,01	± 0,03	± 0,03		± 0,08	± 0,09	± 0,09	± 0,06
Proz. F. .	± 1,4 %	± 2,4 %	± 1,9 %		± 1,8 %	± 1,8 %	± 1,5 %	± 1,4 %
σ_j	1,14 ± 0,02	1,07 ± 0,01	1,05 ± 0,01	1,00	0,995 ± 0,01	0,99 ± 0,01	0,995 ± 0,01	1,04 ± 0,02
ϱ_{jb} . . .				0,38 ± 0,02	1,49 ± 0,07	1,40 ± 0,04	0,31 ± 0,03	1,36 ± 0,06
$J_{j\text{kor}} \cdot 10^3$	5,5 ± 0,7	2,4 ± 0,2	1,6 ± 0,1	1000	1,61 ± 0,06	2,37 ± 0,07	6,0 ± 0,2	3,0 ± 0,1
Gewichte	0,07	0,14	0,23		0,77	0,86	0,93	1,00
$J_{j\text{kor}} \cdot 10^3$	gewogene Mittelwerte				1,60 ± 0,07	2,37 ± 0,09	6,0 ± 0,2	3,0 ± 0,1

der spektralen Empfindlichkeit in Abhängigkeit von der Wellenzahl. Der Korrekturfaktor σ_j , der als reziproker Wert der spektralen Empfindlichkeit $\varepsilon(\nu)$ definiert ist¹, wird für die entsprechenden Linien in Tabelle 3 eingetragen. ϱ_{jb} sind die Mittelwerte aus je 10 Messungen der Depolarisationsgrade. Wegen zu geringer Intensität wurden die ϱ_{jb} der Anti-Stokesschen Linien nicht gemessen, sondern angenommen, daß sie gleich denen der Stokesschen Linien sind; die Fehlergrenzen wurden entsprechend erweitert.

Die Auswertung dieser Ergebnisse ergibt die korrigierten Intensitätsverhältnisse

$$J_{j\text{kor}} = \frac{I_{jb}}{I_{0b}} \cdot \frac{\sigma_j}{\sigma_0} \cdot \frac{1 + \varrho_{0b}}{1 + \varrho_{jb}} \cdot \left(\frac{\nu_0}{\nu_0 - \nu_j} \right)^4 \cdot \left| 1 - e^{-\frac{1,44 \nu_j}{T}} \right|. \quad (17)$$

Die aus den Stokesschen und den Anti-Stokesschen Linien ermittelten Werte wurden entsprechend ihren Gewichten zu einem Mittelwert vereinigt; die Gewichte ergeben sich aus dem Quadrat der prozentualen Fehler.

Die Mittelwerte der korrigierten Intensitätsverhältnisse sind nun noch durch das Quadrat der Nullpunktsamplitude $b_j^2 = h/8\pi^2 c v_j$, den Entartungsgrad g_j und den Schwächungsfaktor $F = 8,4 \pm 0,9$ zu dividieren und mit $45\alpha_0^2 + 7\gamma_0^2 = (498 \pm 5) \cdot 10^{-47} \text{ cm}^6$ zu multiplizieren, um nach Gl. (15) die Größe $45\alpha_j'^2 + 7\gamma_j'^2$ zu erhalten. Daraus und aus den

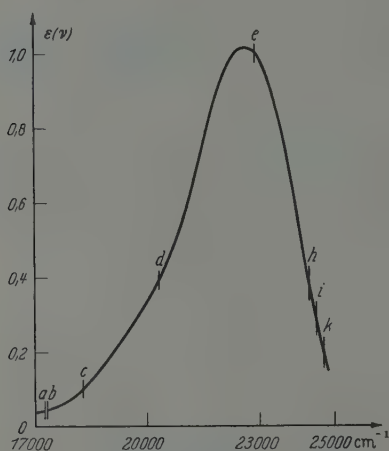


Fig. 5. Spektrale Empfindlichkeit der gesamten Meßanordnung in Abhängigkeit von der Wellenzahl. Die Marken bezeichnen die Lage der intensivsten Quecksilberlinien

von RANK¹⁷ und DOUGLAS und RANK¹⁸ gemessenen Depolarisationsgraden ϱ_{jw} lassen sich nun mit Gl. (15) und (3) α_j' und $\gamma_j'^2$ einzeln berechnen (Tabelle 4). ϱ_{1w} ist von DOUGLAS und RANK¹⁸ aus integrierten Intensitäten unter Berücksichtigung der Konvergenz des Erregerlichtes bestimmt worden. ϱ_{2w} , ϱ_{3w} und ϱ_{4w} sind von RANK¹⁷ zwar aus Maximumintensitäten, jedoch mit relativ breitem Ausgangsspalt gemessen worden. Ein eventuell dadurch auftretender Fehler kann sich hier nicht auswirken, da die Rotationslinien ebenfalls völlig depolarisiert sind.

Die Normalkoordinaten der Eigenschwingungen des Moleküls gehen aus den kartesischen Koordinaten x_k durch eine orthogonale lineare Transformation hervor, vgl. HERZBERG²⁸

$$q_j = \sum_{k=1}^{3N} a_{jk} x_k. \quad (18)$$

Es ist üblich, diese Transformation so zu normieren, daß die halbe Summe der Quadrate der Geschwindigkeiten gleich der kinetischen Energie ist

$$T = \frac{1}{2} \sum_j \dot{q}_j^2. \quad (19)$$

Das ist gleichbedeutend mit

$$\sum_{k=1}^{3N} m_k a_{jk}^2 = 1. \quad (20)$$

Durch diese Normierung erhalten die Normalkoordinaten q_j die Dimension $\text{cm g}^{\frac{1}{2}}$ und die Polarisierbarkeitsänderung die Dimension $\text{cm}^2 \text{g}^{-\frac{1}{2}}$ (Tabelle 4), vgl. PLACZER⁴, S. 276. Wenn man dies vermeiden will, muß eine Normierung gewählt werden, die den Normalkoordinaten die

Tabelle 4

ν_j Symmetrieklasse	ν_2 218 E	ν_4 314 F_2	ν_1 459 A_1	ν_3 762/790 F_2	cm ⁻¹
$45\alpha_j'^2 + 7\gamma_j'^2$	$3,7 \pm 0,4$	$5,3 \pm 0,7$	58 ± 7	16 ± 2	$\cdot 10^{-8} \text{cm}^4 \text{g}^{-1}$
ϱ_{jw}	$0,89 \pm 0,04$	$0,88 \pm 0,04$	$0,013 \pm 0,01$	$0,86 \pm 0,04$	
$\alpha_j'^2$	$0 \leq \alpha_2'^2 \leq 0,02$	$0 \leq \alpha_4'^2 \leq 0,03$	$1,3 \pm 0,2$	$0 \leq \alpha_3'^2 \leq 0,03$	$\cdot 10^{-8} \text{cm}^4 \text{g}^{-1}$
α_j'	$0 \pm 0,1$	$0 \pm 0,2$	$\pm (1,1 \pm 0,1)$	$0 \pm 0,2$	$\cdot 10^{-4} \text{cm}^2 \text{g}^{-\frac{1}{2}}$
$\gamma_j'^2$	$0,55 \pm 0,08$	$0,8 \pm 0,1$	$0,13 \pm 0,10$	$2,4 \pm 0,3$	$\cdot 10^{-8} \text{cm}^4 \text{g}^{-1}$

Dimension einer Länge gibt. Diese Forderung erfüllt z. B. die Normierung

$$\sum_{k=1}^{3N} a_{jk}'^2 = 1. \quad (21)$$

Daraus folgt für die kinetische Energie

$$T = \frac{1}{2} \sum_j \mu_j \dot{q}_j^2. \quad (22)$$

Die reduzierten Massen berechnen sich nach der Formel

$$\mu_j = \sum_{k=1}^{3N} m_k a_{jk}'^2. \quad (23)$$

An den Schwingungen ν_1 , ν_2 und ν_4 nehmen nur die Cl-Atome teil (s. bei HERZBERG²⁸, Fig. 41), also folgt aus Gl. (23) unter Berücksichtigung von (21)

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu_4 = m_{\text{Cl}} \cdot \sum_{k=1}^{3N} a_{jk}'^2 = m_{\text{Cl}} = 58,85 \cdot 10^{-24} \text{g}.$$

Schwieriger ist die Berechnung von μ_3 , da an der Schwingung ν_3 auch das zentrale C-Atom beteiligt ist, und zwar schwingt es im Gegenteil zu den Cl-Atomen. Wegen des Satzes von der Erhaltung des Schwerpunktes verhalten sich die Amplituden der ν_3 -Schwingungen der C- und Cl-Atome wie

$$a_{3\text{C}} : a_{3\text{Cl}} = 4m_{\text{Cl}} : m_{\text{C}}.$$

Bei Normierung nach Gl. (21) folgt daraus für den Zusammenhang zwischen der Normalkoordinate q_3 und den kartesischen Koordinaten x_{Cl} bzw. x_{C}

$$\left. \begin{aligned} q_3 &= 4a_{3\text{Cl}} x_{\text{Cl}} + a_{3\text{C}} x_{\text{C}} \\ &= 4 \frac{m_{\text{C}}}{\sqrt{4m_{\text{C}}^2 + (4m_{\text{Cl}})^2}} x_{\text{Cl}} - \frac{4m_{\text{Cl}}}{\sqrt{4m_{\text{C}}^2 + (4m_{\text{Cl}})^2}} x_{\text{C}} \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Die reduzierte Masse berechnet sich nach Gl. (23) zu

$$\mu_3 = \frac{m_{\text{Cl}} m_{\text{C}} + 4 m_{\text{Cl}}^2}{m_{\text{C}}^2 + 4 m_{\text{Cl}}^2} m_{\text{C}} = 21,03 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

Wenn man von der Normierung nach Gl. (21) und (22) ausgeht, ist die Größe b_j , die die Nullpunktsamplitude darstellt, zu ersetzen durch

Tabelle 5

ν_j	ν_2 218	ν_4 314	ν_1 459	ν_3 762/790	cm ⁻¹
$45\alpha_j'^2 + 7\gamma_j'^2$	220 ± 25	313 ± 40	3400 ± 400	343 ± 40	$\cdot 10^{-32} \text{ cm}^4$
$\alpha_j'^2 \dots \dots$	$0 \leq \alpha_2'^2 \leq 1$	$0 \leq \alpha_4'^2 \leq 1,7$	74 ± 12	$0 \leq \alpha_3'^2 \leq 0,7$	$\cdot 10^{-32} \text{ cm}^4$
$\alpha_j' \dots \dots \dots$	0 ± 1	$0 \pm 1,3$	$\pm (8,6 \pm 0,8)$	$0 \pm 0,9$	$\cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$
$\gamma_j'^2 \dots \dots \dots$	32 ± 4	46 ± 5	$7,4 \pm 6$	50 ± 7	$\cdot 10^{-32} \text{ cm}^4$

$b_j' = b_j / \sqrt{\mu_j}$, also $b_j'^2 = \hbar / 8\pi^2 \mu_j c \nu_j$. Mit diesen neuen Werten für $b_j'^2$ werden nun die in Tabelle 4 durchgeführten Rechnungen wiederholt; man erhält schließlich die Invarianten des Tensors der Polarisierbarkeitsänderung in der Dimension cm² bzw. cm⁴ (Tabelle 5).

3. Vergleiche und Kontrollen

Im folgenden sollen die Ergebnisse mit denen anderer Autoren verglichen werden.

1. CHIEN und BENDER⁶ geben Werte für die Intensitäten von Raman- und Rayleigh-Linien von CCl₄ an. Da sie auch einen GH-Spektrographen der Firma Steinheil verwenden³⁷, ist ein Vergleich besonders

Tabelle 6

	ν_0	ν_2	ν_4	ν_1	ν_3
a)	155	0,82	0,93	1,00	0,41
b)	165	0,73	0,84	1,00	0,75

gut möglich. Mit Spektrographen- und Ausgangsspaltbreiten von je 100 μ messen sie Maximumintensitäten. Tabelle 6 zeigt ihre Ergebnisse (a) im Vergleich zu den in dieser Arbeit gemessenen integrierten Intensitäten (b). Die Abweichungen der Werte für die Intensitäten der Raman-Linien lassen sich leicht durch die Verwendung der Maximumintensitäten erklären (s. Fig. 1, 3 und 4). Der Wert der Rayleigh-Intensität von

³⁷ CHIEN, J. Y.: J. Amer. Chem. Soc. **69**, 20 (1947).

CHIEN und BENDER ist wahrscheinlich zu klein, da ihre verhältnismäßig große Registriergeschwindigkeit von $132 \text{ cm}^{-1}/\text{sec}$ ein volles Aufzeichnen der Spitze der schmalen Rayleigh-Linie nicht gestattet, vgl. STAMM und SALZMAN⁷.

2. Unsere (b) normierten Intensitäten $J_{j\text{korrt}} \cdot \nu_j / J_{1\text{korrt}} \cdot \nu_1$ der Raman-Linien stimmen mit den von BERNSTEIN und ALLEN¹ gemessenen Werten (a) gut überein (Tabelle 7).

Tabelle 7

	ν_2	ν_4	ν_1	ν_3
a)	$0,148 \pm 0,015$	$0,309 \pm 0,03$	1,00	$0,791 \pm 0,08$
b)	$0,13 \pm 0,01$	$0,27 \pm 0,02$	1,00	$0,85 \pm 0,04$

3. Auch die Übereinstimmung der nur für spektrale Empfindlichkeit korrigierten Werte (c) mit den von RANK¹⁷ (a) und MARRINAN und SHEPPARD³⁸ (b) mitgeteilten Ergebnissen ist gut (Tabelle 8). Die schlechteste Übereinstimmung liefert in allen Fällen die Linie $e-218 \text{ cm}^{-1}$, doch liegt der Wert einerseits in Tabelle 7 niedriger, andererseits in Tabelle 8 höher als die Vergleichswerte.

Tabelle 8

	ν_2	ν_4	ν_1	ν_3
a)	0,66	0,88	1,00	0,74
b)	0,67	0,83	1,00	0,74
c)	0,73	0,84	1,00	0,75

4. Die Übertragung von im flüssigen Zustand gemessenen Moleküleigenschaften auf das freie Molekül ist wegen der möglichen zwischenmolekularen Wechselwirkung nicht ohne weiteres erlaubt. Bei einem symmetrischen Molekül wie CCl_4 sind jedoch nur geringe Abweichungen zu erwarten. Dies wird erhärtet durch einen Vergleich mit Messungen der Intensität der Raman-Linien bei Streuung an Gasen, die von WELSH, CRAWFORD, THOMAS und LOVE³⁵ auf photographischem Wege durchgeführt wurden. Sie geben „reduzierte Intensitäten“ an, die sich nach der Formel $I_{j\text{red}} = I_{jb} \cdot (1 - \exp(-hc \nu_j / kT)) \cdot (\nu_0 - \nu_j)^{-4}$ berechnen. Zum Vergleich müssen wir unsere beobachteten Intensitäten in $I_{j\text{red}}$ umrechnen, was in Tabelle 9 durchgeführt ist. Die Übereinstimmung ist gut, wie auch schon MARRINAN und SHEPPARD³⁸ feststellten. Das ermutigt dazu, die an Flüssigkeiten gewonnenen Ergebnisse auf das freie Molekül zu übertragen, da die Messungen an Gasen große experimentelle

³⁸ MARRINAN, H. J., u. N. SHEPPARD: J. Opt. Soc. Amer. **44**, 815 (1954).

Tabelle 9. Vergleich der „reduzierten Intensitäten“ (a) mit den Ergebnissen von WELSH u. Mitarb.³⁶ (b). $I_{1\text{red}}(a) = I_{1\text{red}}(b)$ gesetzt

	ν_2	ν_4	ν_1	ν_3
$I_{jb} \cdot \sigma_j$	4,39	5,07	6,02	4,50
$1 - e^{-\frac{1,44 \nu_j}{T}}$	0,636	0,766	0,880	0,972
$\nu_0/(\nu_0 - \nu_j)^4$	1,04	1,06	1,08	1,17
$I_{j\text{red}}(a)$	0,51	0,72	1,00	0,90
$I_{j\text{red}}(b)$	0,53	0,74	1,00	1,09

Schwierigkeiten bereiten und bisher nur auf photographischem Wege möglich sind. Lediglich bei der ν_3 -Linie tritt eine Abweichung von 12% auf.

5. Eine weitere Kontrollmöglichkeit bietet die Berechnung der Temperatur der Streuflüssigkeit aus dem Verhältnis der Intensitäten der Stokesschen und der Anti-Stokesschen Linien (Tabelle 10). Gemessen wurde die Temperatur 311°K.

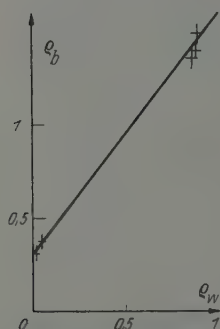


Fig. 6. Vergleich der wahren mit den beobachteten Depolarisationsgraden

Tabelle 10

	ν_2	ν_4	ν_1
I_{st}	4,39	5,07	6,02
I_{ast}	1,67	1,33	0,77
T	301°	311°	298°K

6. Die nach EDSALL und WILSON²⁶ gemessenen Depolarisationsgrade ρ_b sind wegen des nichtparallelen Lichteinfalls verfälscht. Deshalb dienen sie nach BERNSTEIN und ALLEN¹ zur Korrektur der aus dem gleichen Grunde verfälschten Ergebnisse der Intensitätsmessung. Nach RANK und KARAGISE³⁹ sollen die so gemessenen Werte ρ_b gegen die wahren Werte ρ_w aufgetragen auf einer Geraden liegen. In Fig. 6 ist diese Kontrolle durchgeführt. Da die Linien von CCl_4 nur vollständig polarisiert oder depolarisiert sind, häufen sich die Punkte an zwei Stellen, so daß die graphische Darstellung nicht viel besagt. Die Lage der Geraden stimmt aber qualitativ mit den von RANK und KARAGISE und BERNSTEIN und ALLEN gefundenen überein.

7. Die Methode zur Berechnung integrierter Intensitäten aus Halbwertsbreite $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ und Maximumsintensität i nach BERNSTEIN und

³⁹ RANK, D.H., u. R.E. KARAGISE: J. Opt. Soc. Amer. **40**, 89 (1950).

ALLEN¹ kann an Hand unserer Meßergebnisse nachgeprüft werden. Unter der Annahme eines Lorentz-Profiles für die Raman-Linien und einer dreieckigen Spaltfunktion leiten sie folgende Formeln ab:

$$I_{\text{ber}} = \pi/2 \cdot i \cdot \Delta\nu_{\frac{1}{2}} \cdot f(z), \quad z = \Delta\nu_{\frac{1}{2}}/2s. \quad (25)$$

$f(z)$ ist dabei ein Korrekturfaktor, der eine komplizierte Funktion von Halbwerts- und Spaltbreite ist und von BERNSTEIN und ALLEN graphisch dargestellt wurde (¹, Fig. 12). Die Spaltbreite s bei unserer Messung betrug $23 \mu = 3 \text{ cm}^{-1}$. Die Übereinstimmung der berechneten und der gemessenen Werte in Tabelle 11 ist nicht gut. Bei der breiten Doppelinie ν_3 war das natürlich zu erwarten. Der verbreiterte Fuß der ν_1 -Linie

Tabelle 11

	ν_0	ν_2	ν_4	ν_1	ν_3
$\Delta\nu_{\frac{1}{2}} (\mu)$	45	108	109	103	410
i_j	1000	1,94	2,30	2,60	0,60
z	0,98	2,35	2,37	2,24	8,90
$f(z)$	0,90	0,99	0,99	0,99	1,00
$(I_j/I_0)_{\text{ber}}$	1000	5,11	6,13	6,55	6,08
$(I_j/I_0)_{\text{gem}}$	1000	4,41	5,12	6,05	4,32
$(I_j/I_4)_{\text{ber}}$	163	0,83	1,00	1,07	0,99
$(I_j/I_4)_{\text{gem}}$	195	0,86	1,00	1,18	0,84

wird nicht erfaßt. Aber der Korrekturfaktor $f(z)$ bewährt sich auch nicht bei der schmalen Rayleigh-Linie, bei den Raman-Linien fällt er nicht ins Gewicht.

Diese Methode wurde inzwischen von LONG, MILNER und THOMAS^{9a} zur Bestimmung der integrierten Intensitäten der Raman-Linien von CCl_4 , CHCl_3 und CH_2Cl_2 angewandt. Ihre Ergebnisse sind daher vorsichtig zu beurteilen, besonders deshalb, weil die Intensität der Linie $\epsilon - 459 \text{ cm}^{-1}$ von CCl_4 , auf die sie alle Ergebnisse beziehen, auf diese Weise zu gering herauskommt (s. Tabelle 11).

8. Ausgehend von dem in unserer Arbeit bestimmten Wert* von $(45\alpha_1'^2 + 7\gamma_1'^2)_{\text{CCl}_4} = (58 \pm 7) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^4 \text{ g}^{-1}$ kann man jetzt aus den von

* Anmerkung bei der Korrektur: WHIFFEN [J. Opt. Soc. Amer. **47**, 568 (1957)] hat diesen Wert auf anderem Wege zu $2,8 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^4$ (atomare Masseneinheiten)⁻¹ ermittelt. Dabei ließ er jedoch anscheinend den Entartungsgrad der E_{1g} -Linie des Benzols ($\nu_{11} = 849 \text{ cm}^{-1}$), auf deren Intensität seine Berechnung beruht, unberücksichtigt, so daß sein Ergebnis $5,6 \cdot 10^{-31} \cdot N_L = 33,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^4 \text{ g}^{-1}$ lauten muß. Es stimmt also innerhalb der von WHIFFEN beanspruchten Genauigkeit (Faktor 2) mit unserem Ergebnis überein.

BERNSTEIN u. Mitarb.^{1,40,41} mitgeteilten normierten Intensitäten S , die allerdings noch durch den Entartungsgrad g_j zu dividieren sind, den absoluten Wert von $(45\alpha_j'^2 + 7\gamma_j'^2)$ für CH_2Cl_2 , CHCl_3 , C_6H_6 , C_6D_6 , 1,3,5- $\text{C}_6\text{D}_3\text{H}_3$, CH_3CN , CD_3CN und eine Reihe von Chloräthanen berechnen, bei Heranziehung der Depolarisationsgrade auch die Einzelwerte von α_j' und $\gamma_j'^2$. Die reduzierten Intensitäten von WELSH u. Mitarb.³⁶ lassen sich in die normierten Intensitäten umrechnen, so daß man aus ihren Ergebnissen noch Werte für CH_4 , CH_3Cl und CH_3Br gewinnen kann. WOODWARD und LONG⁴² haben auf photographischem Wege die relativen Intensitäten der totalsymmetrischen Schwingungen von CCl_4 , SiCl_4 , GeCl_4 , SnCl_4 , TiCl_4 , CBr_4 und SnBr_4 verglichen und erhalten relative Werte für α_1' . Ausgehend von dem in der vorliegenden Arbeit bestimmten $\alpha_1' = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ für CCl_4 kann man jetzt absolute Werte für die α_1' dieser Stoffe angeben.

E. Anhang

Da die von PLACZEK⁴ abgeleiteten Formeln für die Intensität der Raman-Linien nur für nicht entartete Schwingungen gelten, war zu prüfen, in welcher Weise sie zu modifizieren sind, um sie auch für die entarteten Schwingungen anwenden zu können. Dabei wurde zunächst untersucht, ob die Formeln für die Matrixelemente der Polarisierbarkeit, die PLACZEK⁴ auf S. 276 in Gl. (4b) angibt, für entartete Schwingungen erhalten bleiben. Das ist der Fall, wie am Beispiel einer zweifach entarteten Schwingung im folgenden gezeigt wird. Die Schwingungseigenfunktion für den nicht entarteten Grundzustand enthält nach HERZBERG²⁸ den Faktor

$$U_{j0} = \sqrt{\frac{a_j}{\pi}} \exp\left(-\frac{a_j}{2}(q_{ja}^2 + q_{jb}^2)\right), \quad a_j = 4\pi^2 c \nu_j / h^* \quad (26)$$

Die Indizes a und b unterscheiden die beiden miteinander entarteten Zustände. Ist im ersten angeregten Zustand einer zweifach entarteten Schwingung ν_j nur eine davon (z. B. a) angeregt, so gilt für diese

$$U_{j1a} = \sqrt{\frac{a_j}{\pi}} \sqrt{2a_j} q_{ja} \exp\left(-\frac{a_j}{2}(q_{ja}^2 + q_{jb}^2)\right) \quad (27)$$

Mit Hilfe dieser Eigenfunktionen (26) und (27) sind nun aus der nach den Normalkoordinaten entwickelten Polarisierbarkeit

$$\alpha(q) = (\alpha)_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_{ja}}\right)_0 q_{ja} + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_{jb}}\right)_0 q_{jb} + \sum_{\lambda \neq j} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_{\lambda}}\right)_0 q_{\lambda} \quad (28)$$

* In der von HERZBERG²⁸ auf S. 79 und 80 verwendeten Abkürzung α_j ; an deren Stelle wir a_j verwenden, fehlt ein Faktor 2π .

⁴⁰ ALLEN, G., u. H. J. BERNSTEIN: Canad. J. Chem. **32**, 1124 (1954); **33**, 1137 (1955).

⁴¹ EVANS, C. J., u. H. J. BERNSTEIN: Canad. J. Chem. **33**, 1746 (1955).

⁴² WOODWARD, L. A., u. D. A. LONG: Trans. Faraday Soc. **45**, 1131 (1949).

die Matrixelemente zu berechnen:

$$\left. \begin{aligned} (\alpha)_{1a}^0 &= \int U_{j1a} \alpha U_{j0} d\tau \\ &= \frac{a_j}{\pi} \sqrt{2} a_j \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_{ja}} \right)_0 \int_{-\infty}^{\infty} q_{ja}^2 e^{-a_j(q_{ja}^2 + q_{jb}^2)} dq_{ja} dq_{jb} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2} a_j} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_{ja}} \right)_0 = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_{ja}} \right)_0 \sqrt{\frac{\hbar}{8\pi^2 c v_j}} = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_{ja}} \right)_0 \cdot b_j. \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

$$\text{Entsprechend erhält man } (\alpha)_{1b}^0 = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_{jb}} \right)_0 \cdot b_j. \quad (30)$$

Bei Weiterführung der Entwicklung von $\alpha(q)$ ergeben sich die Glieder höherer Ordnung der Matrixelemente in gleicher Weise, so daß die Formeln von PLACZEK in vollem Umfang erhalten bleiben.

Um aus den Matrixelementen die Intensität zu erhalten, ist über alle angeregten Niveaus zu summieren. Bei entarteten Schwingungen ist außerdem über alle miteinander entarteten Endzustände zu summieren und über alle miteinander entarteten Anfangszustände zu mitteln [s. die entsprechende Bemerkung bei PLACZEK⁴ auf S. 215 und Gl. (5b) auf S. 226]. Für die Stokessche Schwingungslinie erfolgt der Übergang aus dem nicht entarteten Grundzustand in den g_j -fach entarteten ersten angeregten Zustand. Da die den miteinander entarteten Schwingungen zugeordneten Matrixelemente einander gleich sind $\left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_{ja}} \right)_0 = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_{jb}} \right)_0 = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_{jc}} \right)_0 \right]$, was z. B. aus den Symmetrieeigenschaften der dreifach entarteten Normalschwingungen des CCl_4 -Moleküls (HERZBERG²⁸, Fig. 41) leicht zu erkennen ist, tritt an die Stelle der Summation über die Endzustände die Multiplikation mit dem Entartungsgrad g_j .

Die Formel für die Intensität der Stokesschen Raman-Linie ν_j lautet also für polarisiertes Einfallslcht

$$I_{(\nu_0 - \nu_j)} = \frac{2^7 \pi^5}{135} \cdot \frac{(\nu_0 - \nu_j)^4}{e^{\frac{\hbar c \nu_j}{kT}} - 1} \cdot g_j \cdot b_j^2 \cdot (45 \alpha_j'^2 + 10 \gamma_j'^2) \cdot I_e. \quad (31)$$

Für die Anti-Stokessche Linie ist Anfangs- und Endzustand zu vertauschen. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß der Boltzmann-Faktor mit dem Entartungsgrad g_j zu multiplizieren ist (s. PLACZEK⁴, S. 252). Insgesamt erhält man also für die Intensität der Anti-Stokesschen Linie

$$I_{(\nu_0 + \nu_j)} = \frac{2^7 \pi^5}{135} \cdot \frac{(\nu_0 + \nu_j)^4}{e^{\frac{\hbar c \nu_j}{kT}} - 1} \cdot g_j \cdot b_j^2 \cdot (45 \alpha_j'^2 + 10 \gamma_j'^2) \cdot I_e. \quad (32)$$

Die Gln. (31) und (32) treten also an die Stelle der Gln. (6b) und (6c) auf S. 277/278 bei PLACZEK⁴ bzw. der Gln. (22) und (23) bei BEHRINGER und BRANDMÜLLER⁸.

Zusammenfassung

1. Aufbauend auf einer Arbeit von BERNSTEIN und ALLEN wurde eine Formel für den die Intensität der Raman-Linien bestimmenden Ausdruck $45\alpha_j'^2 + 7\gamma_j'^2$ abgeleitet. Dabei wurde der Entartungsgrad der Linien berücksichtigt, und außerdem die Tatsache, daß die Intensität der Rayleigh-Linie infolge der Nahordnung der Moleküle in der Flüssigkeit durch Interferenz geschwächt wird. Der Schwächungsfaktor wurde für CCl_4 mit Hilfe der Schwankungstheorie der Streustrahlung und neuerer Messungen des „Rayleigh-Verhältnisses“ R_u zu $F = 8,4 \pm 0,9$ bestimmt.

2. In einer Voruntersuchung wurde die Abhängigkeit der Maximums- und der integrierten Intensitäten von der Spaltbreite untersucht. Die integrierte Intensität bleibt weitgehend konstant, das Verhältnis der Maximumsintensitäten von Raman- und Rayleigh-Linien steigt mit der Spaltbreite an. Wegen der zu großen Breite und der verschiedenen Profile der Raman-Linien von CCl_4 ist es nicht allgemein möglich, durch weites Öffnen des Ausgangsspalt es die Messung der integrierten Intensität auf die einfachere Messung der Maximumsintensität zurückzuführen.

3. Aus den gemessenen Intensitäten und Depolarisationsgraden wurde der Ausdruck $45\alpha_j'^2 + 7\gamma_j'^2$ berechnet. Mit Hilfe der von RANK u. Mitarb. bestimmten wahren Depolarisationsgrade konnten daraus Spur $3\alpha_j'$ und Anisotropie $\gamma_j'^2$ des Tensors der Polarisierbarkeitsänderung für die einzelnen Schwingungen berechnet werden.

4. Die gemessenen Intensitäten der Raman-Linien stimmen mit den Ergebnissen von RANK, MARRINAN und SHEPPARD und BERNSTEIN und ALLEN für flüssiges und von WELSH, CRAWFORD, THOMAS und LOVE für gasförmiges CCl_4 gut überein.

Herrn Professor Dr. W. GERLACH möchten wir für die Bereitstellung der Hilfsmittel seines Institutes und für sein reges Interesse am Fortgang der Arbeit danken. Ebenso danken wir Herrn Privatdozent Dr. H. MOSER für Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft wird für die Hilfe gedankt, die sie Herrn Professor GERLACH für die Durchführung dieser Arbeit zur Verfügung stellte.

Aus dem I. Physikalischen Institut der Freien Universität Berlin

Massenspektroskopische Untersuchungen der Photoionisation in Gasen*

Von

EBERHARDT SCHÖNHEIT**

Mit 10 Figuren im Text

(Eingegangen am 9. März 1957)

Zur Klärung der Dissoziations- und Ionisationsprozesse, die bei der Einwirkung von extrem kurzwelligem Licht auf bestimmte Gase auftreten, ist eine massenspektroskopische Analyse erforderlich. Die prinzipiellen experimentellen Voraussetzungen für diese Untersuchungsmethode und ihre Probleme werden erörtert. Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, mit der die beim Photoeffekt in Gasen entstehenden Ionen massenspektroskopisch nachgewiesen werden konnten. Die Apparatur gestattet Untersuchungen mit Vakuum-Ultraviolett beliebig kurzer Wellenlänge, da Fenster nicht erforderlich sind. Für Luft, Stickstoff, Sauerstoff, Argon, Wasserdampf, Quecksilberdampf und Leuchtgas wurden Massenspektren aufgenommen. Die Photoionisation erfolgte hierbei durch das spektral nicht zerlegte Licht einer Vakuumfunkenstrecke. Die gefundenen Ionisationsprodukte lassen sich durch die einfache Photoionisation bzw. -dissoziation erklären. Stickstoff weist unter den gegebenen Bedingungen eine im Vergleich zum Sauerstoff geringere Photodissoziation auf. Vergleichsweise wurde die Photoionisation nach Filterung des Lichtes mit Lithium-Fluorid untersucht.

1. Einleitung

Nachdem schon seit langem der experimentelle Nachweis des lichtelektrischen Effektes in Gasen erbracht wurde — nämlich in den Jahren 1910 und 1911 durch LENARD und RAMSAUER [1] bis [7] —, gewinnt dieses Gebiet, besonders im Zusammenhang mit Problemen der Ionosphäre, zunehmend an Bedeutung.

In der Zeit nach LENARDS ersten Untersuchungen sind Messungen der Ladungsträger, die bei der Einwirkung von kurzwelligem Licht auf Gase auftreten, in mehreren Arbeiten durchgeführt worden (vgl. zusammenfassend bis 1926 [8], dann [9] bis [16]). Bei diesen Untersuchungen wurde zur Registrierung der entstehenden Ionen die Ionisationskammer einerseits, der Raumladungsdetektor (vgl. z.B. [14] bis [16]) andererseits herangezogen. In den meisten Fällen entsprachen die beobachteten Ladungsträger der Wirkung von spektral nicht zerlegtem Licht; die Wellenlänge war meist durch die Absorption des Quarzes begrenzt. Es sind in den älteren Arbeiten daher häufig die leicht ionisierbaren Alkalimetalle untersucht worden.

* Herrn Professor Dr. H. LASSEN zum 60. Geburtstag gewidmet.

** Dissertation D 188, Freie Universität Berlin (März 1956).

Einen wesentlichen Beitrag zum Studium der Einwirkung von extrem kurzwelligem Licht auf Gase liefern die in großer Zahl durchgeführten optischen Untersuchungen über die Absorptionsspektren in diesem Wellenlängengebiet (vgl. zusammenfassend [17] bis [25] und die dort angegebene Literatur; darüber hinaus [26] bis [35])* . Die Ergebnisse solcher Messungen gestatten prinzipiell nur eine Aussage über die Absorption des Lichtes; im detaillierten Fall ergeben sie den Absorptionskoeffizienten eines Gases als Funktion der eingestrahnten Wellenlänge. Rückschlüsse auf die Ursachen der Absorption, zu denen neben der Ionisation hauptsächlich die Dissoziation mehratomiger Moleküle (mit und ohne Ionisation der Bruchstücke) gehört, lassen sich nur indirekt ziehen, obgleich sie in vielen Fällen in Verbindung mit den anderweitig bestimmten Ionisierungs- bzw. Dissoziations-Energien zu sehr wahrscheinlichen Aussagen erhärtet werden. Im Falle mehratomiger Gase muß in Analogie zur Elektronenstoß-Ionisation mit einer Vielzahl ionisierter Bruchstücke gerechnet werden. So war es bei manchen Gasen, z.B. beim Methan [36], [37], bisher noch nicht möglich, eine Aussage darüber zu treffen, inwieweit die verschiedenen, energetisch möglichen Prozesse zum beobachteten Wirkungsquerschnitt beitragen (vgl. auch [25], [30]).

Neben einigen anderen Untersuchungen, die die UV-Ionisation von Gasen im Zusammenhang mit Problemen der Gasentladung betreffen (vgl. z.B. [38]), ist in neuester Zeit für zahlreiche Gase die absolute Ionenausbeute, d.h. die pro absorbiertem Lichtquant erzeugte Zahl von Ionen, als Funktion der Wellenlänge gemessen worden [22], [37], [39] bis [46]*. Obgleich es auf Grund dieser Messungen möglich ist, reine Photodissoziation (ohne Ionisierung) und Photoionisation zu trennen und den optisch gemessenen Absorptionskoeffizienten dementsprechend aufzuspalten [36], gestattet auch diese Untersuchungsmethode nicht die Unterscheidung der UV-Prozesse mit verschiedenen ionisierten Endprodukten.

Es liegt daher nahe, die bei der Einwirkung von kurzwelligem Licht auf Gase entstehenden Ionisationsprodukte *massenspektroskopisch* zu analysieren**. Bis zum Abschluß der vorliegenden Arbeit war der massenspektroskopische Nachweis photoelektrisch erzeugter Ionen nur in zwei Fällen erbracht worden. In einer von DITCHBURN und ARNOT im

* *Anmerkung bei der Korrektur*: Vgl. auch WEISSLER, G. L.: Handbuch der Physik, Bd. 21, S. 304. 1956.

** Neuerdings wird die massenspektroskopische Untersuchungsmethode vielfach eingesetzt, um die bei der Photolyse auftretenden Endprodukte zu analysieren und sie so chemisch zu identifizieren (vgl. [47] bis [54]). Hierbei handelt es sich aber um eine Methode, die allenfalls über die Photodissoziation, nicht jedoch über die direkte Photoionisation Aufschluß gibt.

Jahre 1929 durchgeführten Arbeit [55] handelte es sich um die Ionisierung von Kaliumdampf, die wegen der geringen Ionisierungsspannung (4,32 V) mit dem durch ein Quarzfenster hindurchgelangenden Licht eines Eisenbogens erreicht werden konnte. TEREIN und POPOV [56], [57] bewiesen 1932 durch eine e/m -Analyse ähnlicher Art, daß bei der mit Licht von rund 2000 Å erfolgenden Dissoziation von Thalliumhalogeniden eine Aufspaltung in das positive Thallium-Ion und ein negatives Halogen-Ion auftritt. In jüngster Zeit beschrieben LOSSING und TANAKA [58] Versuche zu einer Ionenquelle für die Massenspektrometrie, bei denen das durch ein Lithium-Fluorid-Fenster hindurchtretende Licht einer Kryptonentladung zur Photoionisation von organischen Substanzen ausgenutzt wird.

Daß trotz der fortgeschrittenen Entwicklung der Massenspektroskopie von dieser Untersuchungsmethode weiter nicht Gebrauch gemacht wurde, scheint an den prinzipiellen experimentellen Schwierigkeiten zu liegen, die in dem erforderlichen Wellenlängenbereich auftreten. Wegen der für die meisten Gase (im Vergleich zu Metallen) relativ hohen Ionisierungsenergie ist eine sehr kurzwellige Strahlung notwendig (im allgemeinen unter 1000 Å). Da auch Luft dieses UV stark absorbiert, müssen die Messungen im Vakuum durchgeführt werden. Hinzu kommt die erschwerende Tatsache, daß bisher keine Fenster existieren, die für das extrem kurzwellige Ultraviolett durchlässig sind, wenn man von hin und wieder verwendeten dünnen Folien (vgl. z.B. [59], [60], [36]) absieht. Weiterhin muß beim quantitativen Nachweis der gebildeten Ladungsträger mit Fehlern infolge sekundärer Ionisierung des zu untersuchenden Gases durch die im Volumen einerseits, andererseits an vorhandenen Metallflächen ausgelösten Photoelektronen gerechnet werden. Die durch die Photoelektronen des Gases erfolgende Sekundär-Ionisation läßt sich prinzipiell nicht ausschalten, soweit die Energie der Elektronen aus der überschüssigen Lichtquanten-Energie und nicht aus einer zusätzlichen Beschleunigung durch ein angelegtes elektrisches Feld stammt. Bei geringen Gasdrücken kann jedoch dieser Sekundärprozeß vernachlässigt werden.

Über die angeführten Schwierigkeiten hinaus liegt das Hauptproblem des massenspektroskopischen Nachweises der Photoionisation in der geringen Größenordnung des Ionisationseffektes, bedingt einerseits durch eine notwendige Druckbeschränkung des zu ionisierenden Gases, andererseits durch die begrenzte Intensität der Lichtquellen, die für den erforderlichen Spektralbereich zur Verfügung stehen. Bei gegebener Lichtquelle und einer geeigneten Anordnung, die die aufgeführten Fehlerquellen vermeidet, verbleibt daher die Forderung nach einem empfindlichen Massenspektroskop, d.h. einem Gerät mit großer Transmission und hoher Ionennachweis-Empfindlichkeit.

Zwei Einschränkungen hinsichtlich der Methode und des Umfanges der Untersuchungen mindern das Intensitätsproblem: 1. Untersuchung der Photoionisation für das gesamte, spektral nicht zerlegte Licht einer UV-Lichtquelle. 2. Beschränkung der Untersuchungen auf Gase mit kleinem Molekulargewicht und Verzicht auf die Möglichkeit der Trennung massenspektroskopischer Multipletts.

Für das erste Stadium der Untersuchungen erschienen beide Einschränkungen gerechtfertigt, so daß auf eine wellenlängenabhängige massenspektroskopische Analyse verzichtet wurde und andererseits ein Massenspektroskop mit geringem Auflösungsvermögen und dementsprechend hoher Empfindlichkeit verwendet werden konnte [61]. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse und gewonnenen Erfahrungen sollen die Vorstufe zu weiteren Untersuchungen darstellen, die mit monochromatischer UV-Strahlung erfolgen und als Gegenstück zu den massenspektroskopischen Messungen von appearance-Potentialen bei der Elektronenstoß-Ionisation aufzufassen sind.

2. Experimentelle Anordnung

a) Die Gesamtanordnung

Fig. 1 gibt einen Überblick der Apparatur und erläutert zugleich ihre Funktion und die prinzipielle Untersuchungsmethode.

Das aus der Lichtquelle Q bei E_1 austretende Licht durchquert, gegebenenfalls über ein Filter F , die Absorptionskammer a und kann bei B beobachtet werden. Die in dem zu untersuchenden Gas in a lichtelektrisch erzeugten Ionen werden mit der Saugelektrode S durch ein zwischen den Netzen N_1 und N_2 liegendes schwaches elektrisches Feld abgesogen. Der entstehende Ionenstrahl wird von dem als Immersionslinse wirkenden Kondensor L_1 gebündelt und trifft, nach nochmaliger Nachbeschleunigung, auf den Eintrittsspalt S_1 . Die elektrostatische Objektivlinse L_2 bildet den Spalt S_1 auf den photographischen Film bei g bzw. auf den verstellbaren Analysatorspalt S_2 ab. Die Massentrennung bewirkt das homogene Magnetfeld im Luftspalt eines Elektromagneten M , dessen Polschuhe isoliert angebracht sind, so daß zusätzlich eine zur Dispersionsrichtung senkrechte elektrische Ablenkung (Parallelverschiebung der Spektren) möglich ist. Bei der Verwendung der Apparatur als Massenspektrometer befindet sich der den Film tragende Schieber P der „Plattenschleuse“ in der gezeichneten Stellung, so daß der Ionenstrahl durch S_2 hindurchtreten und den Leuchtschirm Sch anregen kann. Das Fluoreszenzlicht gelangt, vom Lichtleiter L gebündelt, auf die Photokathode eines Photo-Sekundärelektronen-Vervielfachers SEV , dessen Anodenstromimpuls verstärkt und registriert wird. Das zu untersuchende Gas tritt aus Vorratsgefäßen über ein

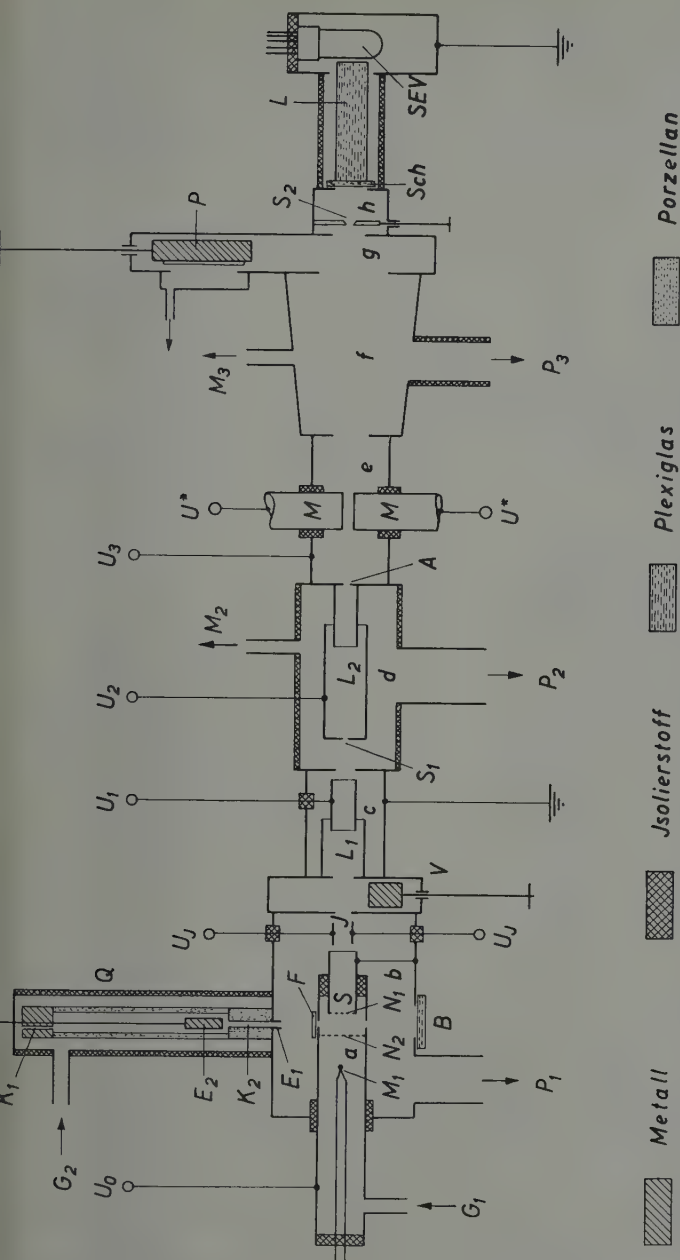


Fig. 1. Schematische Darstellung der Gesamtapparatur. *a* Absorptionskammer, *b* Ionisationsraum, *c* Kondensatorraum, *d* Beschleunigungsraum, *e* Ablenkraum, *f* Tubus, *g* Aufnahmeraum (Plattenschleuse), *h* Auffangraum; *A* Aperturblende, *B* Beobachtungsfenster, *E*₁ geerdete Elektrode der Lichtquelle, *E*₂ Hochspannungselektrode der Lichtquelle, *F* Filter, *G*₁ Gasinlaß für das zu untersuchende Gas, *G*₂ Gasinlaß zur Lichtquelle, *J* Justierkondensator, *K*₁ Gasinlaßkapillare, *K*₂ Entladungskapillare, *L* Lichtleiter, *L*₁ Kondensorlinse, *L*₂ Objektivlinse, *M* Magnetpolschube, gleichzeitig Ablenkelektroden, *M*₁ Wärmeleitungsmanometer, *M*₂ Penning-Manometer, *M*₃ Ionisationsmanometer, *N*₁ Netz der Saugelektrode, *N*₂ Netz gegenüber der Saugelektrode, *P* Plattenschieber mit photographischem Film, *P*₁, *P*₂, *P*₃ Anschlüsse zu den Diffusionspumpen, *Q* UV-Lichtquelle, *S* Saugelektrode, *S*₁ Eintrittsspalt, *S*₂ Analysatorspalt (einstellbar), *Sch* Leuchtschirm, *SEV* Photo-Sekundärelektronen-Vervielfacher, *U*₀ Ionenspannung (etwa + 100 V), *U*₁ Kondensorlinienspannung (etwa - 350 V), *U*₂ Objektivlinienspannung (etwa - 3500 V), *U*₃ Beschleunigungsspannung (etwa - 9 kV), *U*_F Funktionsspannung, *U*_J Justierspannung, *U*^{*} Spannung für die elektrische Ablenkung, *V* Schiebeventil

Nadelventil bei G_1 in die Absorptionskammer ein und wird ständig durch die Lichteintritts- und Lichtaustrittsöffnung sowie das Netz N_1 von einer Diffusionspumpe P_1 abgesogen. G_2 stellt den Einlaß für das zum Betrieb der Lichtquelle erforderliche Gas dar, welches über den hohen Strömungswiderstand der Elektrode E_1 ebenfalls von P_1 abgepumpt wird. Zwei weitere Diffusionspumpen P_2 und P_3 evakuieren das Massenspektroskop und erzeugen ein in Richtung des Ionenstrahles abnehmendes Druckgefälle.

b) Das Massenspektroskop

Das bei den Untersuchungen verwendete, in Fig. 1 schematisch angeordnete Massenspektroskop wurde speziell für diese Aufgabe entwickelt. Da die konstruktiven Einzelheiten und die Eigenschaften des Gerätes an anderer Stelle ausführlich behandelt sind [62], werden hier nur kurz die wichtigsten Merkmale angegeben.

Dem *Grundprinzip* nach ist das Massenspektroskop ein richtungsfokussierendes Gerät, welches durch die Verwendung einer rotations-symmetrischen elektrischen Linse stigmatische Abbildungseigenschaften besitzt. Hierdurch wird die zur Erzielung einer großen Empfindlichkeit erforderliche hohe Transmission erreicht, die durch eine zusätzliche elektrische Kondensorlinse zur Beleuchtung des Eintrittsspalt es noch gesteigert wird. Auf eine Geschwindigkeitsfokussierung konnte verzichtet werden, da ein relativ geringes Auflösungsvermögen genügte.

Die Apparatur ist sowohl für den photographischen *Ionennachweis*, als auch für die *massenspektrometrische* Registrierung geeignet. Diese Ausführung war gewählt worden, um einerseits die Vorteile des photographischen Nachweises auszunutzen, andererseits zur genaueren Messung der relativen Ionenhäufigkeiten und Ermittlung bestimmter funktionaler Abhängigkeiten der Ionenintensität (z.B. von der Wellenlänge des ionisierenden Lichtes). Für die *massenspektrometrische* Methode wurde mit gutem Erfolg ein Szintillations-Ionendetektor verwendet, über den bereits berichtet worden ist [63]. Da der größte Teil der Untersuchungen im photographischen Nachweisverfahren durchgeführt wurde und die mit dem Ionendetektor aufgenommenen Massenspektren das gleiche Ergebnis lieferten*, wird auf die Messungen mit dem Szintillations-Detektor hier nicht näher eingegangen.

Die *Vakuumanlage* enthält außer dem Teil, der zur Erzeugung und Kontrolle des Vakuums im Massenspektroskop dient, die Einlaßvorrichtungen für die zu untersuchenden Gase und für die UV-Lichtquelle. Nähere Einzelheiten wurden im Zusammenhang mit der Beschreibung des Massenspektroskops angegeben [62]. Da weder für das ionisierende

* Zu einem mit dem Szintillations-Ionendetektor gewonnenen Massenspektrum der Photoionisation in Luft vgl. [63].

Licht, noch für die entstehenden Ionen Fenster verwendet werden konnten, andererseits bestimmte Druckbedingungen eingehalten werden mußten (vgl. Abschn. 3 a und 3 d), spielte die Dimensionierung der entsprechenden, die Druckgefälle erzeugenden Strömungswiderstände eine besondere Rolle. Aus diesem Grunde war für die Evakuierung der Ionisationskammer (vgl. Fig. 1) eine Diffusionspumpe relativ hoher Sauggeschwindigkeit erforderlich (Type OT 100 der Firma Leybold). Der in der nicht ausheizbaren Apparatur erzielte Enddruck von einigen 10^{-6} bis 10^{-5} Torr reichte für die Untersuchungen aus, da zwar sehr geringe Ionenintensitäten, jedoch keine extremen Intensitätsunterschiede beobachtet werden sollten.

c) Die Absorptionskammer

Die Absorptionskammer stellt denjenigen Raumabschnitt dar, in dem unter der Einwirkung des Lichtes die Ionen entstehen. Sie steht nur über kleine Öffnungen von hohem Strömungswiderstand mit dem übrigen

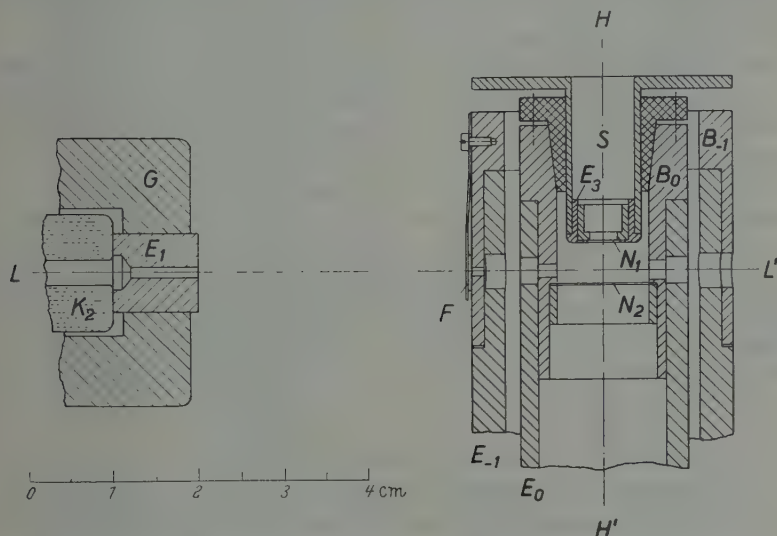


Fig. 2. Absorptionskammer mit einem Teil der Lichtquelle. B_{-1} äußerer Blendenring, B_0 innerer Blendenring, E_{-1} äußere Rohrelektrode, E_0 innere Rohrelektrode, E_1 geerdete Elektrode der Lichtquelle (Lichtaustrittsöffnung), E_3 auswechselbarer Einsatz in der Saugelektrode, F Filterhalterung mit Filter, G Gehäuse der Lichtquelle, K_2 Entladungskapillare, N_1 Netz der Saugelektrode, N_2 Netz gegenüber der Saugelektrode, S Saugelektrode; HH' Hauptachse des Massenspektroskops (Verlauf des unabgelenkten Ionenstrahles), LL' Hauptachse der Lichtquelle (Verlauf des ionisierenden Lichtes)

Teil der Apparatur in Verbindung, so daß in ihr ein relativ hoher Druck eingestellt werden kann.

Die Ausführung der Absorptionskammer (Fig. 2) war zur Vermeidung von Fehlerquellen und zur Erzielung einer guten Ionenausbeute von

entscheidender Bedeutung (vgl. dazu [61]). Besonders kritisch in letzter Hinsicht ist die Gestalt der Saugelektrode S , die in der angegebenen Form das Ergebnis längerer Versuche war. In der endgültigen Ausführung wurde das im Einsatz E_3 der Saugelektrode sich befindende Langloch durch ein feinmaschiges Kupferdrahtnetz N_1 bedeckt. Die Längsausdehnung der Öffnung entspricht der Achse des ionisierenden Lichtes, die wiederum parallel zum Eintrittsspalt des Massenspektroskops verläuft. Es ergibt sich dadurch ein Intensitätsgewinn; außerdem wird die Justierung in dieser Richtung unkritisch. Zum Absaugen der gebildeten Ionen liegt zwischen den Netzen N_1 und N_2 eine geringe Potentialdifferenz. N_2 ist zur Herabsetzung der sekundären Ionisierung durch Photoelektronen aus dem Gas (vgl. Abschn. 3e) nahe an die Lichtachse LL' herangerückt, während die Saugelektrode S mit N_1 einen größeren Abstand von der Achse aufweist. Dadurch wird gleichzeitig verhindert, daß S von direktem Licht getroffen wird. Über die Rohrelektrode E_0 ist eine weitere Elektrode E_{-1} herübergeschoben, die die zur Begrenzung des Lichtbündels dienende Eintrittsblende und eventuell vorgeschaltete Filter F trägt; weiterhin verhindert sie, daß die an den Wänden der Lichteintrittsöffnung ausgelösten Photoelektronen in die Absorptionskammer gelangen, wenn an sie eine gegenüber E_0 positive Spannung gelegt wird. Die Öffnungen für den Lichteintritt und für das erforderliche Druckgefälle können unabhängig voneinander gewählt werden. Bei den Untersuchungen betrugen die Blendendurchmesser 1,0 mm für die Lichteintrittsöffnung und 1,65 mm bzw. 2,50 mm für die beiden Vakuumblenden auf B_0 (vgl. Fig. 2). Sie sind so gewählt, daß alle Metallflächen, bis auf die der Lichteintrittsblende, im totalen Schatten des Lichtkegels liegen. Die Anbringung einer Lichtaustrittsöffnung war eine einfache Möglichkeit, den störenden Oberflächen-Photoeffekt durch den direkten Strahl zu vermeiden. Sie gestattete darüber hinaus eine Beobachtung des emittierten Lichtes.

d) Die Lichtquelle

Zur Erzeugung der extrem kurzwelligen Strahlung wurde ein Lichtquellen-Typ verwendet, wie er zu Untersuchungen im Gebiet des Vakuum-Ultraviolett vielfach herangezogen wird (vgl. [64] bis [67]). Es handelt sich um eine kondensierte Kapillar-Entladung zwischen zwei Elektroden im Vakuum. Das entstehende Licht tritt durch die eine (durchbohrte) Elektrode aus. Fig. 3 zeigt die konstruktive Ausführung der Lichtquelle. Die durchbohrte Elektrode E_1 wirkt als Strömungswiderstand und begrenzt das austretende Strahlenbündel. Die Entladungskapillaren K_2 aus Pythagoras-Masse* waren 30 mm lang und hatten Bohrungen von 2,5 bis 3,0 mm \varnothing . Das äußere isolierende

* Firma Haldenwanger, Berlin-Spandau.

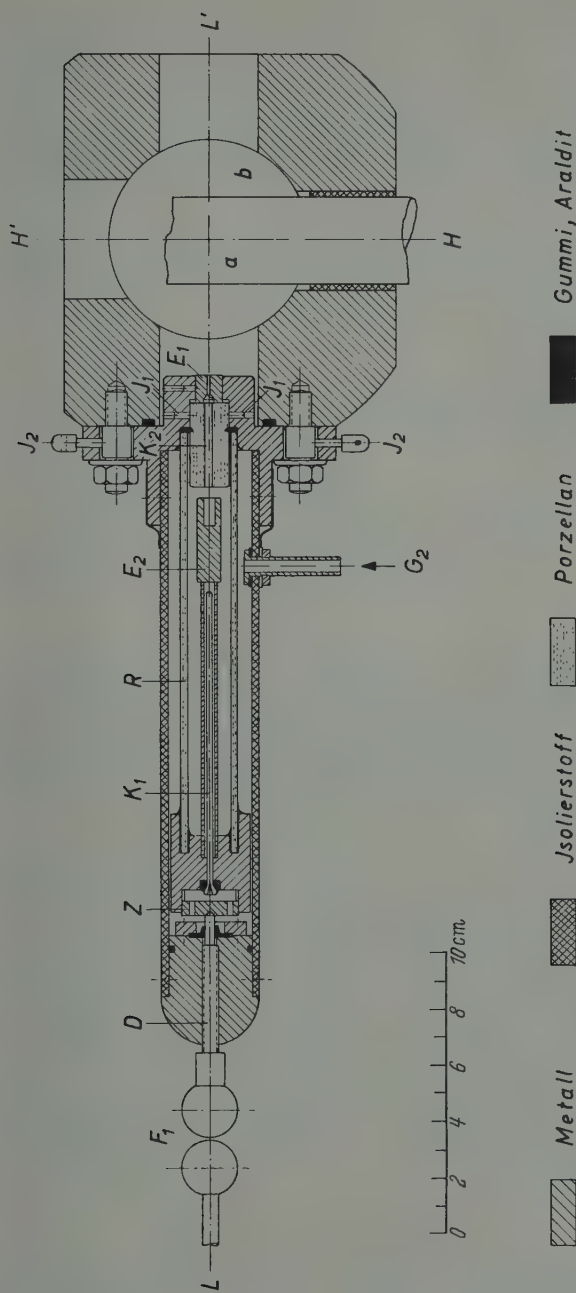


Fig. 3. Die UV-Lichtquelle (Vakuumfunkenstrecke) im Schnitt. *a* Absorptionsraum (vgl. Fig. 1), *b* Ionisationsraum (vgl. Fig. 1); *D* Spannbolzen, Stromzuführung zu *E₁*, *E₂*, geerdete Elektrode, gleichzeitig Strömungswiderstand und Lichtaustrittsöffnung, *E₁*, Hochspannungselektrode, *F₁*, Luftfunkenstrecke mit einstellbarer Schlagweite, *G₂*, Gas-einlaß, Anschluß zum Argon-Vorratsgefäß, *J₁*, Justierschrauben für die Entladungskapillare, *J₂*, Justierschrauben für die gesamte Lichtquelle, *K₁*, Gasenlaßkapillare, *K₂*, Entladungskapillare, *R*, Porzellanrohr, *Z*, Zentrierplatte. *HH'* Hauptachse (vgl. Fig. 2), *LL'* Lichtachse (vgl. Fig. 2)

Gehäuse war vakuumdicht ausgeführt worden, so daß es mit dem Gasvorratsgefäß direkt verbunden werden konnte. Das bei G_2 eingelassene Gas (Argon) strömt durch eine im Schaft der Elektrode E_2 untergebrachte Glaskapillare K_1 in den Entladungsraum. Die Hochspannung wird der Elektrode E_2 über die einstellbare Luftfunkenstrecke F_1 zugeführt.

Die zum Betrieb der Lichtquelle verwendete elektrische Schaltung geht aus Fig. 4 hervor. Die Induktivität des Entladekreises von etwa

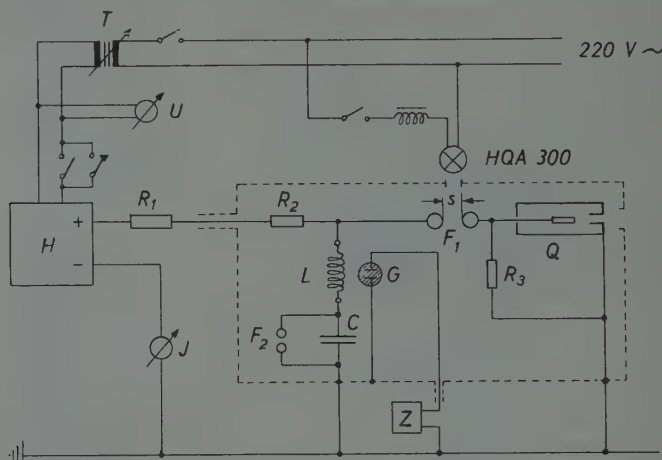


Fig. 4. Prinzipschaltung zum Betrieb der Lichtquelle. C Kondensator, $4,3 \mu\text{F}$, F_1 Luftfunkenstrecke mit einstellbarer Schlagweite s , F_2 Sicherheitsfunkenstrecke, G Glühlampe im Feld von L , zu Z gehörig, H Hochspannungsgerät, $HQA\ 300$ Quecksilberdampf-Hochdrucklampe zur Vorionisierung von F_1 , J Amperemeter, zur Messung des Ladestromes, L Induktivitätsspule, auswechselbar, Q UV-Lichtquelle (Vakuumfunkenstrecke), R_1 Ladewiderstand, $1\ \text{M}\Omega$, R_2 Entkopplungswiderstand, $12\ \text{k}\Omega$, R_3 Erdungswiderstand, $100\ \text{k}\Omega$, T Regeltransformator, U Voltmeter zur primärseitigen Messung der Hochspannung, Z Zählwerk, zur Zählung der Lichtimpulse

$0,5 \mu\text{H}$ konnte durch einen zusätzlichen Spuleneinsatz L auf etwa $4,5 \mu\text{H}$ erhöht werden. Die Aufladung des Kondensators C erfolgte durch ein Hochspannungsgerät über den hochbelastbaren Widerstand R_1 . Für den Dauerbetrieb der Lichtquelle wurde eine feste, über der Zündspannung von F_1 liegende Spannung eingestellt, so daß die Entladungen selbständig mit einer Periode von $0,5$ bis 1 sec aufeinander folgten (Kippschaltung). Zur Vermeidung von Zündverzögerungen war es erforderlich, die Luftfunkenstrecke durch Bestrahlung mit einer Quecksilberdampf-Hochdrucklampe ($HQA\ 300$) vorzuionisieren. Bei einer Entladungsspannung von $4\ \text{kV}$ und einer Funkenfolge von (minimal) $0,5$ sec beträgt die von der Lichtquelle aufgenommene (mittlere) Leistung $70\ \text{W}$.

3. Vorbereitende Untersuchungen

Das Problem des massenspektroskopischen Nachweises der Photoionisation ist gekennzeichnet durch die geringe Größenordnung des

Effektes und die Möglichkeit störender Sekundärprozesse. Es waren daher ausgedehnte Voruntersuchungen erforderlich, um einerseits die optimalen Bedingungen für die Lichtquelle und das Massenspektroskop zu ermitteln, andererseits zur Klärung der Frage der Störeffekte [61].

Eine Abschätzung der Ionisierungsausbeute in der Absorptionskammer auf Grund der näherungsweise bekannten Strahlungsleistung der Lichtquelle [66], [67], der bekannten Werte für die Absorptionskoeffizienten und die Photoausbeute von Luft ergab unter den vorliegenden geometrischen Bedingungen und Druckverhältnissen eine Ionenladung von einigen 10^{-12} As pro mm Wegstrecke des ionisierenden Lichtbündels für jeden UV-Impuls. Da beim Absaug- und Fokussierungsvorgang ein Gebiet von etwa 1 bis 2 mm Ausdehnung in der Lichtachse erfaßt wird, gibt dieser Wert gerade die Größenordnung der Ladung pro Lichtimpuls an, die der massenspektroskopischen Analyse zur Verfügung steht. Die am Detektor zur Anzeige gelangende Ionenladung ist um 2 bis 3 Größenordnungen geringer.

Im engen Zusammenhang mit dem Intensitätsproblem steht die Frage des Gasdrucks in der Absorptionskammer, dessen optimaler Wert ebenfalls Gegenstand der Voruntersuchungen war.

a) Zu den optimalen Bedingungen der Lichtquelle

Im Stadium dieser ersten Versuche war eine wellenlängenabhängige Untersuchung der Photoionisation nicht beabsichtigt. Es wurden daher für die beschriebene Lichtquelle lediglich die optimalen Bedingungen hinsichtlich des zur Anzeige gelangenden Ionenimpulses untersucht. Die wesentlichen Parameter waren hierbei die Kondensatorenergie und die Induktivität des Entladekreises. Wie diese und weitere Faktoren das emittierte Spektrum beeinflussen, ist neuerdings von KOPP [66], [67] ausführlich untersucht worden.

Nach den Ergebnissen dieser Untersuchungen ist die Kapazität des Kondensators keine das Spektrum bestimmende Größe, wohl aber die in der Zeiteinheit umgesetzte Energie. Die Kapazität war nur insofern von Bedeutung, als sie die zu wählende Kondensatorspannung und damit die Zündspannung vorschrieb. Auch das Füllgas beeinflusst unter bestimmten, hier praktisch gegebenen Bedingungen nicht die spektrale Energieverteilung. Um eine Störung der Massenspektren der zu untersuchenden Gase (insbesondere Luft, Stickstoff, Sauerstoff) durch das Gas der Lichtquelle zu vermeiden und mit Rücksicht auf eine niedrige Zündspannung wurde die UV-Quelle bei allen Versuchen mit Argon betrieben.

Ein zu hoher Druck war mit dem in der angrenzenden Apparatur erforderlichen Vakuum nicht zu vereinbaren. Mit Rücksicht auf die

Zündung war daher der Gasdruck in der Lichtquelle in verhältnismäßig engen Grenzen festgelegt; er betrug rund 0,2 Torr.

Der Einfluß der Kondensatorspannung wurde an massenspektrographischen Vergleichsaufnahmen und mit dem Szintillations-Detektor untersucht. Das wesentliche Ergebnis dieser Versuche ist ein bei kleinen Werten beginnendes Ansteigen der Ionenausbeute, die nach Durchlaufen eines flachen Maximums (bei etwa 3 kV) von einer kritischen Spannung ab rasch abfällt. Das bei höheren Entladespannungen beobachtete Absinken der Ionisierungsausbeute erklärt sich vermutlich durch eine starke Absorption des ionisierenden Lichtes im sich bildenden Dampfstrahl oberhalb des kritischen Punktes für den „Gasausbruch“ aus der Kapillare (vgl. [66], [67]).

Das Zuschalten einer Induktivität in den Entladekreis ergab außer einer Verbesserung der Ionisierungsausbeute eine Erhöhung des kritischen Spannungswertes, so daß bei allen folgenden Untersuchungen mit erhöhter Selbstinduktion gearbeitet wurde.

Die obere Grenze für die Steigerung der mittleren Strahlungsleistung war sowohl durch die Erwärmung der Lichtquelle als auch durch die bei der Entladung auftretende, von der Diffusionspumpe zu fördernde Gasmenge gegeben.

b) Zu den optimalen Bedingungen des Massenspektroskops

Bei der gegebenen Anordnung bestimmten folgende Parameter die Empfindlichkeit des Massenspektroskops: die Justierung, die Spannung an der Kondensorlinse, an der Objektivlinse und die Apertur des Objektivs.

Während in Richtung der Lichtachse (des Eintrittsspalt) die *Justierung* unkritisch ist und daher lichtoptisch leicht möglich war, mußte für die hierzu senkrechte Richtung der elektrische Justierkondensator (vgl. Fig. 1) hinzugezogen werden.

Die Einstellung der *Kondensorlinse* beeinflußt nur die Intensität am Auffänger. Dagegen bestimmt die Spannung an der *Objektivlinse* die Schärfe der Spektrallinien und damit das Auflösungsvermögen, im Falle des photographischen Ionennachweises darüber hinaus die Empfindlichkeit der Anzeige.

Mit der *Apertur* des Ionenstrahles ist der bei der Abbildung des Eintrittsspalt durch das Objektiv entstehende Fehler der sphärischen Aberration gegeben, der zu einer Beschränkung des Auflösungsvermögens führt. Die austauschbare Aperturblende (vgl. Fig. 1) ermöglicht einen geeigneten Kompromiß zwischen Transmission und Auflösung. Bei den durchgeführten Untersuchungen betrug das maximale Auflösungsvermögen (am Orte der größten Ablenkung) rund 40 für den photographi-

schen Ionennachweis, entsprechend etwa 20 im Falle massenspektrometrischer Registrierungen.

Im Zusammenhang mit der Beschreibung der Apparatur [62] wurde auf die Ermittlung der optimalen Eigenschaften näher eingegangen.

c) Zur Empfindlichkeit des Ionennachweises

Zum Ionennachweis standen zur Verfügung: die photographische Methode, der Szintillations-Ionendetektor und — hauptsächlich zur Eichung dieser beiden Verfahren benutzt — ein elektrischer Auffänger in der gebräuchlichen Ausführung (vgl. [68] bis [71]).

Die Grenze der mit dem Szintillations-Detektor erreichten, von der Ionenart abhängigen Anzeigeempfindlichkeit lag für Ionen der Massen 16 bis 18 bei etwa 10^{-16} As [63]; sie läßt sich nach neueren Versuchen jedoch noch erheblich herabsetzen.

Für die massenspektrographischen Aufnahmen wurde neben den sonst gebräuchlichen ILFORD-Q-Platten [72] ein Film der EASTMAN-KODAK Company mit der Bezeichnung SWR („Short Wave Radiation“) benutzt*. Ein Vergleich dieses Films mit ILFORD-Q₃-Platten ergab günstigere Eigenschaften des SWR-Materials in bezug auf Empfindlichkeit und Kontrast**. Dies Ergebnis führte zur ausschließlichen Benutzung des SWR-Films und gab die Veranlassung zu einer näheren Untersuchung seiner Eigenschaften [61], zumal diese wohl bisher nur in bezug auf UV-Strahlung studiert worden sind [73].

Gegenüber der ILFORD-Q₃-Emulsion, deren niedrige Sättigungsdichte (hier etwa $S_{\infty} = 0,5$), geringe Gradation und Neigung zur Schleierbildung bekannt sind [74], [75], zeigte der SWR-Film eine Sättigungsschwärzung $S_{\infty} = 1,8$ und einen γ -Wert von rund 1,5 bei sehr niedrigem Grundsleier (vgl. Fig. 8). Die Empfindlichkeit des SWR-Materials, bezogen auf $S = 0,4$, erwies sich als größer. Hierzu ist jedoch zu bemerken, daß die verwendeten Q₃-Platten — vielleicht als Folge zu langer Lagerung — einen sehr hohen Grundsleier aufwiesen und die Entwicklung einheitlich mit AGFA-Rodinal (Verdünnung 1:20, 5 min bei 16 bis 18° C) erfolgte.

d) Zum Gasdruck in der Absorptionskammer

Der Absorptionskoeffizient eines Gases wächst proportional mit dem Gasdruck, und damit nimmt auch die Ausbeute an photoelektrisch erzeugten Ionen zu. Allein unter diesem Gesichtspunkt sollte daher der

* Der Firma KODAK A.G., Stuttgart, sind wir für die freundliche Überlassung zu Dank verpflichtet.

** Da das Auflösungsvermögen von untergeordneter Bedeutung war, spielte die Körnigkeit keine Rolle. Sie ist etwa die gleiche wie die der Q₃-Platten.

Druck des zu untersuchenden Gases in der Absorptionskammer möglichst groß sein. Berücksichtigt man die Absorption des Lichtes auf der Strecke s von der Lichteintrittsöffnung bis zum erfaßbaren Ionisationsgebiet, so ergibt sich theoretisch ein Optimum der Ausbeute bei $p_0 = 1/\alpha \cdot s$, wenn α der Absorptionskoeffizient pro Druckeinheit ist. Für die vorliegenden Verhältnisse und die in Frage kommenden Gase folgt hieraus für den optimalen Druck p_0 rund 1 Torr. Folgende Gesichtspunkte setzen

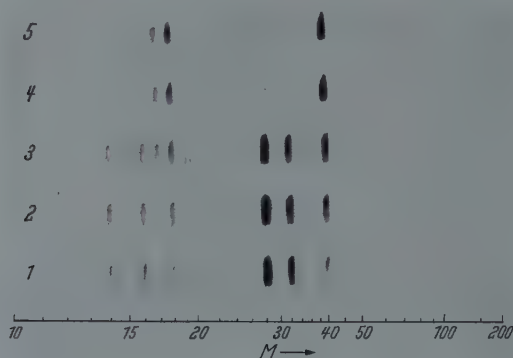


Fig. 5. Zum Einfluß des Gasdrucks in der Absorptionskammer auf die Ausbeute an positiven Ionen. Massenspektren der Luft bei UV-Ionisation. Exposition: je 30 Lichtimpulse. Partialdruck p_0 der Luft bei Spektrum Nr. 1 $p_0 = 6,4 \cdot 10^{-3}$ Torr, Nr. 2 $p_0 = 3,3 \cdot 10^{-3}$ Torr, Nr. 3 $p_0 = 1,4 \cdot 10^{-3}$ Torr, Nr. 4 $p_0 = 0,1 \cdot 10^{-3}$ Torr, Nr. 5 $p_0 = 0$. Abszisse: Ionenmasse M

jedoch dem Gasdruck eine obere Grenze, die weit unterhalb dieses Wertes liegt:

1. Die freie Weglänge der entstehenden Ionen bis zum Eintritt in das Hochvakuum;
2. Fehlerquellen infolge sekundärer Ionisierung durch Photoelektronen;
3. Rekombination im Volumen;
4. Technische Grenzen für das zu erzeugende Druckgefälle.

Es zeigte sich, daß die an erster Stelle genannte Bedingung den Druck in der Absorptionskammer vorschrieb [61].

Berechnet man unter Verwendung der gaskinetischen Wirkungsquerschnitte des neutralen Gases die „Halbwertdrucke“ für die 3,15 mm lange Strecke der Ionen vom Entstehungsort bis zum Netz der Saug-elektrode (vgl. Fig. 2), so ergibt sich im Falle von Luft oder Stickstoff der Wert $10 \cdot 10^{-3}$ Torr (für Quecksilber $3,6 \cdot 10^{-3}$ Torr). Es ist daher z.B. bei einer Erhöhung des Druckes von $5 \cdot 10^{-3}$ auf $10 \cdot 10^{-3}$ Torr zu erwarten, daß die Verdopplung der primären Ausbeute an lichtelektrisch erzeugten Ionen praktisch wieder kompensiert wird durch den sekundär

auftretenden Verlust infolge der Zerstreuung. Hiermit in Übereinstimmung ergaben massenspektrographische Aufnahmen, daß von einem bestimmten Druck p_0 an, der für Luft in der Nähe von $5 \cdot 10^{-3}$ Torr lag, keine wesentliche Steigerung der Ionenausbeute durch eine Druckerhöhung mehr möglich war. Fig. 5 zeigt eine Serie von Massenspektren der Photoionisation von Luft bei variiertem Absorptionsdruck. Die Linien der Massen 17 (OH^+), 18 (OH_2^+) und 40 (A^+) entsprechen den im Partialdruck unveränderten Beimengen der Luft an Wasserdampf und Argon. Als Bestätigung der vorangegangenen Überlegung erkennt man, daß mit zunehmendem Druck der in die Absorptionskammer eingelassenen Luft die Intensität der „Restgaslinien“ stark zurückgeht, während die Ausbeute an Ionen der Luft zunächst zunimmt, dann aber oberhalb eines bestimmten Druckes nicht mehr anwächst.

Die auf Grund dieser Ergebnisse eingestellten Gasdrucke p_0 lagen zwischen $3,5 \cdot 10^{-3}$ und $10 \cdot 10^{-3}$ Torr.

e) Zur Frage von Sekundäreffekten und Fehlerquellen

Besondere Beachtung wurde bei den vorbereitenden Untersuchungen dem Problem der Sekundäreffekte und Fehlerquellen geschenkt. Prinzipiell sind folgende Effekte zu beachten:

1. Ionisierung durch Photoelektronen der Metallflächen;
2. Ionisierung durch Ladungsträger aus der Lichtquelle;
3. Ionisierung durch Photoelektronen des Gases;
4. Ionisierung durch Sekundärelektronen, die durch die positiven Ionen an den Metallflächen ausgelöst werden.

Während die beiden zuerst genannten Möglichkeiten eine Photoionisierung vortäuschen können, ohne deren wirkliches Vorhandensein, führen die Prozesse zu Punkt 3 und 4 zu einer Verstärkung des echten Primäreffektes.

Zur Vermeidung des 1. Störeffektes war die geometrische Ausführung der Absorptionskammer bereits so getroffen worden, daß kein direktes Licht auf Metallflächen fiel, insbesondere nicht auf die negative Saug-elektrode. Daneben mußte auch reflektiertes und gestreutes Licht beachtet werden. Es ließ sich jedoch durch eine Abschätzung zeigen, daß der Effekt von untergeordneter Bedeutung war. Die im Abschnitt 4c besprochenen, mit Lithium-Fluorid-Filtern durchgeführten Untersuchungen deuten ebenfalls darauf hin.

Eingehende Untersuchungen wurden angestellt, um die Fehlerquelle gemäß Punkt 2 auszuschalten. Versuche mit besonderen, zwischen Lichtquelle und Absorptionskammer geschalteten Ablenkssystemen ergaben, daß dieser Effekt nicht vorhanden sein konnte. Hierbei wurde

sowohl von einer elektrischen Ablenkung durch ein starkes Kondensatorfeld (für die freien Ladungsträger), als auch von einer mechanisch-strömungsmäßigen Ablenkung (für die im Dampfstrahl mitgeführten Ladungsträger) Gebrauch gemacht.

Die durch Punkt 3 gekennzeichnete „Gasverstärkung“ des Photoeffektes ließ sich leicht rechnerisch abschätzen. Für Luft unter einem Druck von $p_0 = 10^{-2}$ Torr resultierte ein Verstärkungsfaktor von 1,03; für die kleineren, meist eingestellten Drucke entsprechend weniger. Daß auch dieser Effekt eine untergeordnete Rolle spielte, bestätigten ebenfalls die Filteraufnahmen.

Die Sekundärelektronen-Ausbeute für positive Ionen von rund 100 eV Energie liegt in der Größenordnung 10^{-2} . Da jedes Sekundärelektron mit einer Ausbeute weit unter 1 im Gasraum ionisiert, beträgt der durch diesen Effekt (Punkt 4) bedingte Fehler weniger als 1% *.

4. Ergebnisse

a) Das Massenspektrum der Luft

Die überwiegende Zahl der massenspektrographischen Aufnahmen wurde mit gewöhnlicher Luft durchgeführt. Diese enthielt neben Stickstoff und Sauerstoff an zusätzlichen Bestandteilen Wasserdampf, Kohlendioxyd, Argon und (aus dem verwendeten Manometer) Quecksilberdampf. Aus der Lichtquelle gelangte zusätzlich Argon in die Absorptionskammer, dessen Photoionisierungs-Querschnitt im Bereich 500 ... 800 Å relativ groß ist [33], so daß in allen Massenspektren die Masse $M = 40$ stark auftrat. Verunreinigungen in Gestalt von Kohlenwasserstoffen wurden nicht beobachtet, da der Dampfdruck der verwendeten Vakuumfette gegenüber dem Druck in der Absorptionskammer zu vernachlässigen war. Bei einigen Aufnahmen wurden durch Kühlung einer an die Absorptionskammer angeschlossenen Dampffalle der Wasser- und Quecksilberdampf ausgefroren.

Die mit gewöhnlicher Luft gewonnenen Massenspektren wiesen stets die gleiche Zusammensetzung auf, von einem wechselnden Anteil der vom Wasserdampf herrührenden Ionen abgesehen. Eine Serie von Massenspektren, die mit veränderter Exposition (Zahl der Lichtimpulse) aufgenommen wurde, zeigt Fig. 6. Der Gasdruck in der Absorptionskammer betrug hierbei $p_0 = 3,6 \cdot 10^{-3}$ Torr, die Kondensatorspannung $U_c = 4$ kV und die Ionensaugspannung (vgl. Fig. 1) $U_0 = 100$ V. In

* Bei der beabsichtigten Fortführung der Untersuchungen mit monochromatischem Licht fällt infolge der Zwischenschaltung eines Monochromators der Effekt Nr. 2 fort. Der unter Punkt 1 genannte Sekundäreffekt läßt sich dann an seiner Wellenlängenabhängigkeit leicht erkennen.

Fig. 7 ist die Photometerkurve des Spektrums Nr. 1 (Exposition: 100 Lichtimpulse) wiedergegeben. Das Ergebnis der photometrischen

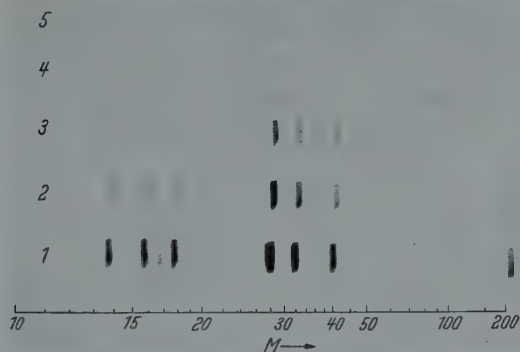


Fig. 6. Massenspektren positiver Ionen der Luft bei UV-Ionisation. Die Luft enthielt an zusätzlichen Bestandteilen: Wasserdampf, Argon, Kohlendioxyd und Quecksilberdampf. Exposition (von unten nach oben): $z = 100, 30, 10, 3$ und 1 (z Zahl der Lichtimpulse); Abszisse: Ionenmasse M ; Gasdruck in der Absorptionskammer $p_0 = 3,6 \cdot 10^{-3}$ Torr

Auswertung aller fünf zu der Serie gehörenden Massenspektren ist weiterhin in Fig. 8 an Hand der den einzelnen Linien zuzuordnenden Schwärzungskurven dargestellt.

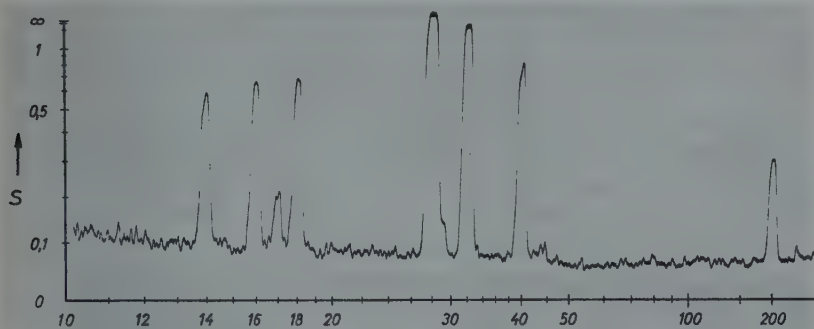


Fig. 7. Photometerkurve des Spektrums Nr. 1 aus Fig. 6. Exposition: 100 Lichtimpulse. Ordinate: Schwärzung $S = \log I_0/I$ (Schleier nicht abgezogen), Abszisse: Ionenmasse

Durch einige Probeaufnahmen wurde sichergestellt, daß Ionen mit einer Masse $M < 12$ nicht auftraten, so daß sich die Reproduktion der Massenspektren auf den Bereich $M = 12$ bis 200 beschränken kann. Dies gilt auch für alle folgenden Massenspektren, ausgenommen die Untersuchungen an Leuchtgas.

Die vorwiegend auftretenden Linien waren leicht zu deuten. Ihre zugehörigen Massen und Ionen sind*:

$$14 (\text{N}^+), 16 (\text{O}^+), 17 (\text{OH}^+), 18 (\text{OH}_2^+), \\ 28 (\text{N}_2^+), 32 (\text{O}_2^+), 40 (\text{A}^+) \text{ und } 200 (\text{Hg}^+).$$

Über diese vorherrschenden Linien hinaus enthielten andere mit Luft aufgenommene Spektren noch sicher die Massen 29 und 44. Da nach

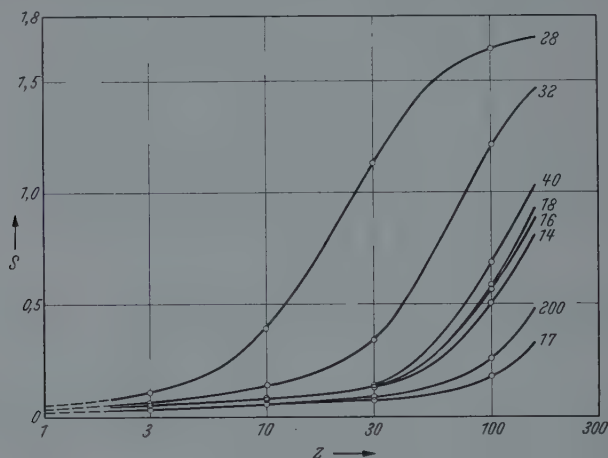


Fig. 8. Schwärtzungskurven der verschiedenen Ionen als Ergebnis der photometrischen Auswertung der Massenspektren von Fig. 6. Ordinate: Schwärtzung $S = \log I_0/I$ (Schleier nicht abgezogen), Abszisse: Zahl z der Lichtimpulse, Parameter: Ionenmasse

NIER [76] das Verhältnis $^{14}\text{N}^{15}\text{N} : ^{14}\text{N}_2$ für Luftstickstoff $7,32 \cdot 10^{-3}$ beträgt, entsprechend einer Häufigkeit des Isotops ^{15}N von 0,366%, ist die Möglichkeit einer Deutung der Masse $M = 29$ durch Ionen der Art $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$ nicht ausgeschlossen, obgleich die relative Intensität dieser Linie stärker erschien, als es der Isotopenhäufigkeit entspricht. Die bei der Masse $M = 44$ liegende Linie ist sehr wahrscheinlich den aus der Kohlensäure der Luft stammenden CO_2^+ -Ionen zuzuschreiben.

Hinsichtlich der Intensitätsverhältnisse ist die Tatsache bemerkenswert, daß die Intensität der O^+ -Ionen diejenige der N^+ -Ionen übertraf, obwohl — wie es dem wesentlich größeren Partialdruck des Stickstoffs nach zu erwarten war — für die Molekülionen O_2^+ und N_2^+ das umgekehrte galt (s. unten).

b) Massenspektren verschiedener Gase

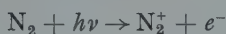
Neben Luft wurde eine Reihe anderer zur Verfügung stehender Gase untersucht. Wasserdampf und Quecksilber waren, wie erwähnt, bei

* Das chemische Symbol bezeichnet hier wie im folgenden das Isotop mit der größten relativen Häufigkeit, beim Quecksilber die gesamte Plejade.

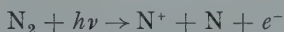
nicht gekühlter Dampffalle als Beimengungen vorhanden. Ihre Massenspektren ergaben sich daher entweder als zusätzliche Bestandteile der anderen Spektren oder gesondert, wenn der Gaseinlaß zur Absorptionskammer gesperrt war. Die weiterhin untersuchten Gase waren Stickstoff, Sauerstoff, Argon und Leuchtgas. Bis auf Leuchtgas wurden sie handelsüblichen Stahlflaschen* entnommen und direkt in die evakuierten, gut durchgespülten Vorratsgefäße eingeleitet. Im Falle des Leuchtgases fand zuvor eine Trocknung durch konzentrierte Schwefelsäure statt.

In Fig. 9a—d ist das Ergebnis der massenspektrographischen Aufnahmen mit je einer Serie von Spektren für die folgenden Gase dargestellt: Stickstoff (Fig. 9a), Sauerstoff (Fig. 9b), Argon (Fig. 9c) und „Restgase“ (Fig. 9d). Bei allen wiedergegebenen Aufnahmeserien betrug die Zahl der UV-Impulse $z = 100, 30$ bzw. 10 . Die Aufnahmen mit Stickstoff, Sauerstoff und Argon wurden zeitlich unmittelbar hintereinander durchgeführt. Da außerdem der Druck in der Absorptionskammer hierbei in recht guter Näherung der gleiche war, lassen sich diese Spektren untereinander vergleichen. Die mit der Absorptionskammer verbundene Dampffalle war gekühlt, so daß die Linien 17, 18 und 200 (praktisch) verschwanden.

Stickstoff. Die beiden einzigen beobachteten, dem Stickstoff zuzuordnenden Linien entsprechen den Massen 28 und 14 und können durch die Ionisation bzw. Dissoziation des Stickstoffmoleküls nach dem Schema



bzw.



leicht gedeutet werden. Prinzipiell läßt sich die Linie 14 als ein nicht getrenntes Dublett der Ionen N^+ und N_2^+ auffassen. Da nach HAGSTRUM und TATE [77] zur Bildung des doppeltionisierten Stickstoffmoleküls eine Energie von 49,5 eV, entsprechend einer Wellenlänge von 250 Å, erforderlich ist, muß in erster Linie die Deutung als N^+ angenommen werden.

Bei einem groben quantitativen Vergleich der Ionenintensitäten in den Massenspektren von Stickstoff und Sauerstoff ergab sich, daß die Dissoziation des Stickstoffs im schwächeren Maße erfolgte als die des Sauerstoffs. Auf gleiche Stärke der beiden Molekülionen bezogen verhalten sich die Intensitäten von N^+ und O^+ etwa wie 1:3,5. Diesen Befund zeigen auch die Registrierungen mit dem Szintillations-Ionendetektor. Eine nähere Diskussion darüber dürfte jedoch erst dann von Bedeutung sein, wenn Untersuchungen mit Licht bekannter spektraler Zusammensetzung bzw. mit monochromatischer Strahlung vorliegen.

* Firma Linde.

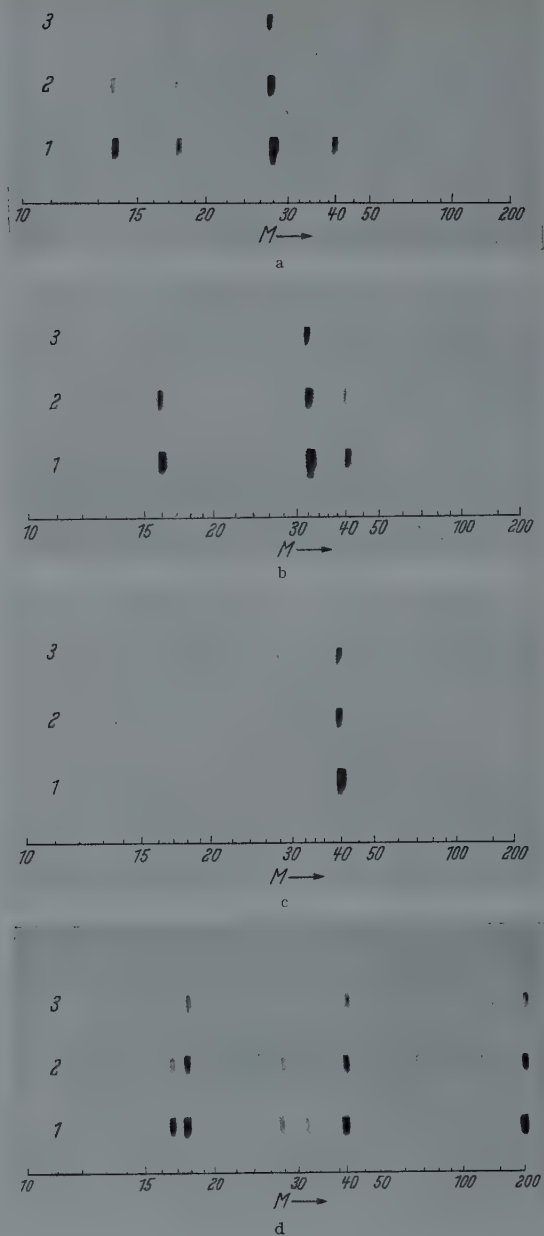


Fig. 9a—d. Massenspektren positiver Ionen verschiedener Gase bei UV-Ionisation. Gemeinsame Daten: Exposition (von unten nach oben) $z = 100, 30$ und 10 (z Zahl der Lichtimpulse). a Stickstoff, $p_0 = 10,0 \cdot 10^{-8}$ Torr; b Sauerstoff, $p_0 = 9,6 \cdot 10^{-8}$ Torr; c Argon, $p_0 = 10,2 \cdot 10^{-8}$ Torr; d Restgase, $p_0 = 0$

Die bereits diskutierte Linie 29 ($^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$) tritt in den Massenspektren von Fig. 9a nicht auf, offensichtlich wegen zu geringer Intensität.

Sauerstoff. Das Massenspektrum des Sauerstoffs (Fig. 9b) entspricht dem des Stickstoffs. Auch hier wurden nur die einfachen, bei der Elektronenstoß-Ionisation ebenfalls auftretenden Ionisationsprodukte mit den Massen 32 (O_2^+) und 16 (O^+) gefunden. Bezüglich der Deutung der Linie 16 als Dublett $\text{O}^+ - \text{O}_2^{++}$ gilt das gleiche wie im Falle des Stickstoffs (Ionisierungsspannung zur Bildung von O_2^{++} aus O_2 : 50,0 V [77]).

Argon. Die in Fig. 9c wiedergegebenen Massenspektren liefern, in Übereinstimmung mit allen anderen Beobachtungen, als einzige, dem Argon zuzuordnende Linie die Masse 40. Bei stärkerer Exposition wäre weiterhin die Linie des Isotops ^{36}A zu erwarten (Häufigkeit 0,34% [76]). Das Produkt zweifacher Ionisation (A^{++} bei $M=20$), das bei der Elektronenstoß-Ionisation mit hinreichender Spannung relativ stark auftritt, wurde nicht beobachtet, vermutlich wegen der hohen Ionisierungsspannung von 43,4 V, entsprechend einer Grenzwellenlänge von 286 Å (für A^{++} aus dem Grundzustand [78]).

Restgase. Die einleitend erwähnten, auch bei geschlossenem Gas-einlaß noch vorhandenen Gasreste treten in Fig. 9d besonders deutlich hervor. Offensichtlich war die Evakuierung der Absorptionskammer nach der Drosselung der Gaszufuhr noch nicht vollständig, da im Spektrum noch Luftreste bei den Massen 28 und 32 zu erkennen sind. Im wesentlichen enthält das Massenspektrum neben Argon die Ionisationsprodukte 18 (OH_2^+) und 200 (Hg^+), sowie den aus der Dissoziation des Wasserdampfes stammenden Komplex der Masse 17 (OH^+). Beachtenswert ist die Tatsache, daß OH_3^+ -Ionen, die bei Elektronenstoß-Ionisation geläufig sind [79], in diesen Spektren nicht beobachtet wurden. Lediglich in den Massenspektren von Leuchtgas trat die Masse 19 schwach auf. Möglicherweise begünstigt in diesem Falle die Anwesenheit des aus der Dissoziation der H_2 -Moleküle und der Kohlenwasserstoffe stammenden atomaren Wasserstoffs die Bildung der bei 13,8 eV nach einem nicht näher bekannten Prozeß entstehenden (instabilen) OH_3 -Komplexe.

Leuchtgas. Entsprechend der vielfachen Zusammensetzung des Leuchtgases enthielt das Massenspektrum eine große Zahl von Linien, die sich jedoch fast alle leicht deuten ließen.

Aufnahmen im Bereich kleiner Massenzahlen zeigen Linien bei den Massen 1, 2 und 3. Zu bemerken ist, daß auch hier bei der Photoionisation neben den zu erwartenden Produkten H^+ und H_2^+ Ionen der Art H_3^+ gefunden werden. Dieser, nur eine kurze Lebensdauer aufweisende Komplex [80], wird bei der Elektronenstoß-Ionisation ebenfalls beobachtet [81], [82], allerdings unter besonderen Bedingungen (vgl. [83]).

Die im Massenbereich $M=14$ bis 200 auftretenden Linien, deren Deutung auf Grund der bekannten Zusammensetzung des Leuchtgases auf der Hand liegt, sind:

$$\begin{aligned} &14 (\text{CH}_2^+, \text{N}^+), 15 (\text{CH}_3^+), 16 (\text{O}^+, \text{CH}_4^+), 17 (\text{OH}^+), 18 (\text{OH}_2^+), \\ &26 (\text{C}_2\text{H}_2^+), 27 (\text{C}_2\text{H}_3^+), 28 (\text{N}_2^+, \text{CO}^+, \text{C}_2\text{H}_4^+), 29 (\text{C}_2\text{H}_5^+), \\ &30 (\text{C}_2\text{H}_6^+), 32 (\text{O}_2^+), 40 (\text{A}^+), 44 (\text{CO}_2^+) \text{ und } 200 (\text{Hg}^+). \end{aligned}$$

Darüber hinaus lassen sich bei den Massen $19; 51,8 \pm 0,2$ und $78,1 \pm 0,3$ Linien nachweisen. Die mögliche Deutung der Masse 19 wurde schon erörtert. Die beiden anderen Linien wurden nicht identifiziert.

In der oben angeführten Zusammenstellung ist neben der direkten Ionisierung wiederum die Photodissoziation bemerkenswert. So tritt unter anderem die vom Elektronenstoß-Prozeß her bekannte stufenweise Dissoziation des Äthans und des Methans auf. Leider ließ sich infolge eines starken Schleiers auf dem Film keine Aussage darüber treffen, ob der Abbau des Methans bis zur Masse 13 (CH^+) und 12 (C^+) erfolgt. Die Bildung von Ionen der Art CH_3^+ und CH_2^+ bei der Einwirkung von extremen Ultraviolett auf Methan ist von DITCHBURN [36] vermutet worden. Die von ihm und von SUN und WEISSLER [29] durchgeführten Messungen des Absorptionskoeffizienten sowie die von WAINFAN, WALKER und WEISSLER [37] neuerdings gemessenen Photoionisierungs-Ausbeuten gestatten keine Trennung der verschiedenen, energetisch möglichen Dissoziations- und Ionisationsprozesse. Da die hier auftretende Linie 14 ein Dublett aus CH_2^+ und N^+ darstellt und der Anteil des Stickstoffs im Leuchtgas relativ groß ist (15 Vol-%), verbleibt aus dem intensitätsstarken Auftreten der Masse 15 die Schlußfolgerung, daß — neben der direkten Ionisierung des Methans (13,1 eV; 945 Å) — zumindest der Prozeß



anzunehmen ist, der eine Energie von 14,4 eV (861 Å) erfordert [36]. Weitere Versuche mit reinem Methan, das zur Zeit der Untersuchungen nicht zur Verfügung stand, besonders aber die beabsichtigten Untersuchungen der Massenspektren als Funktion der Wellenlänge der ionisierenden Strahlung, dürften den gewünschten Aufschluß bringen.

c) Massenspektren mit Lithium-Fluorid-Filtern

Im Zusammenhang mit den Versuchen zur Klärung der Frage von Sekundäreffekten wurden einige massenspektrographische Aufnahmen durchgeführt, bei denen das ionisierende Licht zuvor durch ein Filter aus Lithium-Fluorid trat.

Über die Durchlässigkeit von Lithium-Fluorid für extrem kurzwelliges Licht läßt sich keine allgemein gültige Aussage machen, da die Transparenz — besonders in der Nähe der „Absorptionskante“ — sehr von der Güte des verwendeten Kristalls und von der Oberflächenbeschaffenheit abhängt. Als Grenze für die Durchlässigkeit wird im allgemeinen 1100 bis 1200 Å angegeben [84] bis [88]. Andererseits ist jedoch von SCHNEIDER [87] an einem guten Kristall bei 1100 Å erst ein Absorptionskoeffizient von $2,7 \text{ cm}^{-1}$ gemessen worden, so daß man unter günstigen Umständen und bei Verwendung sehr dünner Scheiben damit rechnen kann, daß noch bei 1000 Å ein merklicher Bruchteil des Lichtes durch das Filter gelangt (vgl. dazu auch [40]). Sieht man von einer Ionisierung über metastabile Zustände ab, so ist mit einem derartigen Filter eine Photoionisation nur an denjenigen Atomen oder Molekülen zu erwarten, deren Ionisierungsspannung unterhalb 12 bis 13 V liegt.

Für die praktische Durchführung der Aufnahmen mit Filtern war an der Absorptionskammer eine Vorrichtung zur Halterung der Filterscheiben angebracht worden (vgl. Fig. 2). Die Lichteintrittsöffnung ist eine Bohrung von nur 1,0 mm \varnothing ; es konnten daher Filter sehr kleiner Abmessungen verwendet werden, die sich dementsprechend auch in sehr dünnen Scheiben durch Spalten eines Einkristalls herstellen ließen*.

Für jede Aufnahmeserie wurden nur frisch gespaltene, unpolierte Scheiben benutzt. Die Aufnahmen der Massenspektren mit und ohne Filter erfolgten stets unmittelbar zeitlich hintereinander. Die untersuchten Gase waren Sauerstoff und Quecksilber, zu denen Wasserdampf und Argon als vorhandene Bestandteile hinzuzurechnen sind. Bei den Aufnahmen mit Filter kamen nur extrem lange Expositionen in Frage (rund 1000 bis 1500 Impulse), da für die Ionisation lediglich der schmale, von der Absorptionskante des Filters und der Ionisierungsspannung begrenzte spektrale Bereich zur Verfügung stand.

Als Beispiel für diese Untersuchungen ist in Fig. 10 eine Vergleichsaufnahme mit Wasserdampf, Argon und Quecksilber wiedergegeben. Das verwendete Filter war eine $3 \times 4 \text{ mm}^2$ große Lithium-Fluorid-Scheibe, deren Stärke $(0,235 \pm 0,005) \text{ mm}$ betrug. Das Spektrum Nr. 2 stellt die mit 950 Lichtimpulsen gewonnene Filteraufnahme dar und ist den beiden ohne Filter mit 50 (Nr. 1) bzw. 20 (Nr. 3) Impulsen aufgenommenen Spektren gegenübergestellt. Der Einfluß des Filters tritt deutlich hervor: Die in ihrer Intensität wesentlich stärkere Linie 40 (A^+) verschwindet mit dem Filter vollständig, ebenso wie die Linien des Wasserdampfes bei den Massen 17 und 18, während die Hg^+ -Linie 200 (wegen der erhöhten Exposition) beträchtlich an Intensität gewinnt. Ähnlich waren die Ergebnisse für ein Gemisch von Sauerstoff und Quecksilber:

* Den verwendeten Kristall lieferte die HARSHAW-Chemical-Company, Cleveland (Ohio).

Hier verschwand mit Filter die Linie 16 (O^+) vollständig, während die Masse 200 verstärkt auftrat. Die den O_2^+ -Ionen zuzuschreibende Linie erschien in geringer Intensität; die Linie 18 (OH_2^+) war nur sehr schwach zu erkennen.

Diese Ergebnisse ließen sich nicht verstehen, wenn man annimmt, daß die beobachtete Ionisierung im überwiegenden Maße durch Störeffekte (vgl. Abschn. 3e) hervorgerufen wurde; sie können daher wohl als Beweis für das Vorliegen einer echten Photoionisation angesehen werden. Andererseits lassen sich die gefundenen Tatbestände leicht erklären, wenn man die Ionisierungsspannungen der in Frage kommenden

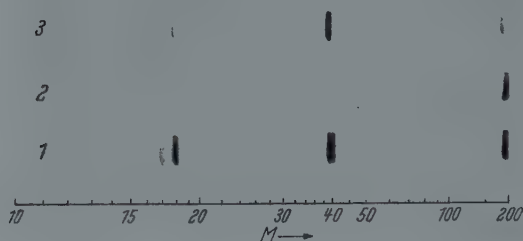


Fig. 10. Massenspektren positiver Ionen bei UV-Ionisation mit und ohne Lithium-Fluorid-Filter. Gasart: Quecksilberdampf mit Argon und Wasserdampf. Exposition (von unten nach oben) $z = 50, 950$ und 20 (z Zahl der Lichtimpulse). Spektren Nr. 1 und 3 ohne Filter; Spektrum Nr. 2 mit LiF-Filter

Ionen betrachtet: Die geringste Ionisierungsspannung besitzt Quecksilber mit 10,4 V (1188 Å); dann folgen das Sauerstoffmolekül mit 12,5 V (992 Å) und Wasserdampf mit 13,0 V (954 Å). Von den in den Filteraufnahmen nicht beobachteten, sonst jedoch zu erwartenden Ionen weist Argon die größte Ionisierungsspannung auf, nämlich 15,8 V (788 Å), neben dem Sauerstoffatom mit 13,6 V (912 Å).

Berechnet man unter Benutzung des einleitend angeführten Absorptionskoeffizienten für Lithium-Fluorid bei 1100 Å die Durchlässigkeit des verwendeten Filters, so ergibt sich — unter Vernachlässigung der Reflexion — ein Wert von 94%.

d) Zusammenfassung der Ergebnisse

Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung und Identifizierung der bei der Photoionisation der verschiedenen Gase in den Massenspektren beobachteten Linien. Die Deutung einiger Linien ist vielfach (im Falle der Masse 28 handelt es sich sogar um ein Triplet); es kann jedoch auf Grund der bekannten Zusammensetzung der untersuchten Gase eine

spezielle Zuordnung mit großer Wahrscheinlichkeit erfolgen. Nicht ganz zuverlässig erscheint lediglich die Deutung der Masse 19 als OH_3^+ . Die Linien mit den ungefähren Massenzahlen 52 und 78 wurden nicht identifiziert.

Da über die spektrale Zusammensetzung des ionisierenden Lichtes keine genaueren Aussagen möglich sind, wurde auf eine Diskussion der

Tabelle 1. Zusammenstellung und Deutung der bei der Photo-Ionisation an den verschiedenen Gasen beobachteten Linien in den Massenspektren positiver Ionen

Masse	Deutung	Bemerkungen
1	H^+	
2	H_2^+	
3	H_3^+	
14	N^+ CH_2^+	
15	CH_3^+	
16	O^+ CH_4^+	
17	OH^+	
18	OH_2^+	auch mit LiF-Filter
19	OH_3^+	Deutung vermutet
26	C_2H_2^+	
27	C_2H_3^+	
28	N_2^+ C_2H_4^+ CO^+	
29	C_2H_5^+	vermutlich auch $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$
30	C_2H_6^+	
32	O_2^+	auch mit LiF-Filter
40	A^+	
44	CO_2^+	
≈ 52	?	nicht identifiziert
≈ 78	?	nicht identifiziert
≈ 200	Hg^+	auch mit LiF-Filter

Das chemische Symbol bezeichnet das Isotop mit der größten relativen Häufigkeit, bei Quecksilber die gesamte Plejade.

gefundenen Ionenintensitäten im Zusammenhang mit den bekannten Ionisierungsenergien und Absorptionsquerschnitten verzichtet. In groben Zügen entsprechen die Massenspektren der Zusammensetzung des Gases und zeigen teilweise eine qualitative Ähnlichkeit mit den Massenspektren der Elektronenstoß-Ionisation. Abweichungen von der Analogie scheinen bei den Produkten mit höheren Ionisierungsenergien aufzutreten, zu deren Bildung die Strahlungsleistung der Lichtquelle im kurzwelligen Teil vermutlich nicht ausreicht.

Die vorliegenden Untersuchungen sind im wesentlichen der Inhalt einer am I. Physikalischen Institut der Freien Universität Berlin durchgeführten Dissertation. Dem Instituts-Direktor, Herrn Professor Dr. H. LASSEN, möchte ich an dieser Stelle für die Themenstellung und sein stetes förderndes Interesse meinen besonderen Dank zum Ausdruck bringen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung der Arbeit durch Gewährung von Sachbeihilfen.

Literatur

- [1] LENARD, P.: Ann. Phys. **1**, 486 (1900). — [2] LENARD, P.: Ann. Phys. **3**, 298 (1900). — [3] LENARD, P., u. C. RAMSAUER: Ber. Heidelbg. Akad., 28. Abh. 1910. — [4] LENARD, P., u. C. RAMSAUER: Ber. Heidelbg. Akad., 31. Abh. 1910. — [5] LENARD, P., u. C. RAMSAUER: Ber. Heidelbg. Akad., 32. Abh. 1910. — [6] LENARD, P., u. C. RAMSAUER: Ber. Heidelbg. Akad., 16. Abh. 1911. — [7] LENARD, P., u. C. RAMSAUER: Ber. Heidelbg. Akad., 24. Abh. 1911. — [8] PRINGSHEIM, P.: Ergebn. exakt. Naturw. **5**, 146 (1926). — [9] MOHLER, F.L., P.D. FOOTE and R.L. CHENAULT: Phys. Rev. **27**, 37 (1926). — [10] DITCHBURN, R.W.: Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 320 (1928). — [11] LAWRENCE, E.O., and N.E. EDLEFSEN: Phys. Rev. **34**, 233 (1929). — [12] COOKE, F.W.: Phys. Rev. **37**, 1707 (1931). — [13] COOKE, F.W.: Phys. Rev. **38**, 1351 (1931). — [14] VARNEY, R.N., and L.B. LOEB: Phys. Rev. **48**, 822 (1935). — [15] MAUNSELL, C.D.: Phys. Rev. **98**, 263 (1955). — [16] MAUNSELL, C.D.: Phys. Rev. **98**, 1831 (1955). — [17] BOMKE, H.: Vakuumspektroskopie. 1936. — [18] BOMKE, H.: Phys. Z. **37**, 222 (1936). — [19] BOYCE, J.C.: Rev. Mod. Phys. **13**, 1 (1941). — [20] PLATT, J.R., and H.B. KLEVENS: Rev. Mod. Phys. **16**, 182 (1944). — [21] PRICE, W.C.: Rep. Progr. Phys. **14**, 1 (1951). — [22] WATANABE, K., M. ZELIKOFF and E.C.Y. INN: Geophysical Research Papers Nr. 21, 1953. — [23] DITCHBURN, R.W.: Ultra-violet radiation absorption cross-sections. Kap. aus: Rocket exploration of the upper atmosphere. London 1954. — [24] INN, E.C.Y.: Spectrochim. Acta **7**, 65 (1955). — [25] DITCHBURN, R.W.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **236**, 216 (1956). — [26] ZELIKOFF, M., and K. WATANABE: J. Opt. Soc. Amer. **43**, 328 (1953). — [27] CURTIS, J.P.: Phys. Rev. **94**, 908 (1954). — [28] WAGNER, P., and A.B.F. DUNCAN: J. Amer. Chem. Soc. **77**, 2609 (1955). — [29] SUN, H., and G.L. WEISSLER: J. Chem. Phys. **23**, 1160 (1955). — [30] SUN, H., and G.L. WEISSLER: J. Chem. Phys. **23**, 1625 (1955). — [31] TANAKA, Y.: J. Opt. Soc. Amer. **45**, 663 (1955). — [32] ABOUD, A.A., J.P. CURTIS, R. MERCURE and W.A. RENSE: J. Opt. Soc. Amer. **45**, 767 (1955). — [33] LEE, P., and G.L. WEISSLER: Phys. Rev. **99**, 540 (1955). — [34] GRANIER, J., et N. ASTOIN: C. R. Acad. Sci. Paris **242**, 1431 (1956). — [35] ASTOIN, N.: C. R. Acad. Sci. Paris **242**, 2327 (1956). — [36] DITCHBURN, R.W.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **229**, 44 (1955). — [37] WAINFAN, N., W.C. WALKER and G.L. WEISSLER: Phys. Rev. **99**, 542 (1955). — [38] BEMERL, W., u. H. FETZ: Z. angew. Phys. **8**, 424 (1956). — [39] WAINFAN, N., W.C. WALKER and G.L. WEISSLER: J. Appl. Phys. **24**, 1318 (1953). — [40] WATANABE, K., F.F. MARMO and E.C.Y. INN: Phys. Rev. **91**, 1155 (1953). — [41] INN, E.C.Y.: Phys. Rev. **91**, 1194 (1953). — [42] WATANABE, K.: J. Chem. Phys. **22**, 1564 (1954). — [43] WALKER, W.C., and G.L. WEISSLER: J. Chem. Phys. **23**, 1540 (1955). — [44] WALKER, W.C., and G.L. WEISSLER: J. Chem. Phys. **23**, 1547 (1955). — [45] WATANABE, K., and T. NAMIOKA: J. Chem. Phys. **24**, 915 (1956). — [46] WALKER, W.C., and G.L. WEISSLER: J. Chem. Phys. **23**, 1962 (1955). — [47] TANAKA, I., and M. OKUDA: J. Chem. Phys. **22**, 1780 (1954). — [48] BURWASSER, H., and H.A. TAYLOR: J. Chem. Phys. **23**, 2295 (1955). — [49] WIJNEN, M.H. J.: J. Chem. Phys. **24**, 851 (1956). — [50] CALLEAR, A.B., and R. J. CVETANOVIĆ: J. Chem. Phys. **24**, 873 (1956). — [51] ZELIKOFF, M., and L.M. ASCHENBRAND: J. Chem. Phys. **22**, 1680 (1954). — [52] ZELIKOFF, M., and L.M. ASCHENBRAND: J. Chem. Phys. **22**, 1685 (1954). — [53] ZELIKOFF, M., and L.M. ASCHENBRAND: J. Chem. Phys. **24**, 1034 (1956). — [54] ZELIKOFF, M., and L.M. ASCHENBRAND: J. Chem. Phys. **25**, 674 (1956). — [55] DITCHBURN, R.W., and F.L. ARNOT: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **123**, 516 (1929). — [56] TEREININ, A., u. B. POPOV: Z. Physik **75**, 338 (1932). — [57] TEREININ, A., u. B. POPOV: Phys. Z. Sowjet. **2**, 299 (1932). — [58] LOSSING, F.P., and I. TANAKA: J. Chem. Phys. **25**, 1031 (1956). — [59] O'BRYAN, H.M.: J. Opt. Soc. Amer. **22**, 739 (1932). —

- [60] ASTOIN, N., et B. VODAR: J. Phys. Radium **14**, 424 (1953). — [61] SCHÖNHEIT, E.: Diss., Freie Universität Berlin 1956. — [62] SCHÖNHEIT, E.: Z. angew. Phys. **9**, 171 (1957). — [63] SCHÖNHEIT, E.: Z. Naturforsch. **11a**, 819 (1956). — [64] GREINER, H.: Diplomarbeit. Freie Universität Berlin 1952. — [65] GREINER, H.: Diss., Freie Universität Berlin 1956. — [66] KOPP, H. J.: Diplomarbeit, Freie Universität Berlin 1954. — [67] KOPP, H. J.: Diss., Freie Universität Berlin 1955. — [68] EWALD, H.: Handbuch der Physik, Bd. 33, S. 546. 1956. — [69] INGHAM, M. G., and R. J. HAYDEN: A Handbook on Mass Spectroscopy. 1954. — [70] EWALD, H., u. H. HINTENBERGER: Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie. 1953. — [71] BARNARD, G. P.: Modern Mass Spectrometry. 1953. — [72] ILFORD, Ltd.: J. Sci. Instrum. **12**, 333 (1935). — [73] SCHOEN, A. L., and E. S. HODGE: J. Opt. Soc. Amer. **40**, 23 (1950). — [74] LICHTBLAU, H.: Phys. Z. **41**, 82 (1940). — [75] LICHTBLAU, H., u. J. MATTAUCH: Z. Physik **117**, 502 (1941). — [76] NIER, A. O.: Phys. Rev. **77**, 789 (1950). — [77] HAGSTRUM, H. D., and J. T. TATE: Phys. Rev. **59**, 354 (1941). — [78] FINKELNBURG, W., u. W. HUMMEL: Naturwiss. **42**, 35 (1955). — [79] MANN, M. M., A. HUSTULID and J. T. TATE: Phys. Rev. **58**, 340 (1940). — [80] CONRAD, R.: Z. Physik **75**, 504 (1932). — [81] SCHÜTZE, W.: Wiss. Veröff. Siemens-Werk **16** (3), 89 (1937). — [82] SCHÜTZE, W.: Wiss. Veröff. Siemens-Werk **17** (3), 135 (1938). — [83] RÜCHARDT, E.: Handbuch der Physik, Bd. 22/2, S. 75. 1933. — [84] SCHNEIDER, E. G.: Phys. Rev. **45**, 152 (1934). — [85] POWELL, W. M.: Phys. Rev. **45**, 154 (1934). — [86] SCHNEIDER, E. G.: Phys. Rev. **47**, 789 (1935). — [87] SCHNEIDER, E. G.: Phys. Rev. **49**, 341 (1936). — [88] SCHNEIDER, E. G.: J. Opt. Soc. Amer. **27**, 72 (1937).
-

Aus dem Röntgeninstitut der Technischen Hochschule Stuttgart

Übergangseffekte bei schnellen Elektronenstrahlen *

Von

G. BREITLING

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 1. Juni 1957)

Über die Energieabgabe von Elektronen und ihre Aufteilung in Strahlungszeugung, Anregung und Ionisierung wird ein theoretischer Überblick gegeben.

Die von Elektronen von 3 bis 15 MeV abgegebene Energie wird mit zwei verschiedenen Verfahren — Luftionisation und Fluoreszenz von Leuchtstoffen — gemessen. Die Experimente zeigen in Übereinstimmung mit der Theorie eine mit der Energie zunehmende Verminderung der Energieabgabe im Leuchtstoff infolge der Polarisierung der Atome bzw. Moleküle.

Die bei Fehlen des Sekundärelektronengleichgewichtes auftretenden Effekte werden untersucht und ihre Bedeutung für die Bestimmung der Energieabgabe diskutiert.

Einleitung

Durch die Entwicklung von Teilchenbeschleunigern ist die Erzeugung schneller Elektronen mit Energien bis zu einigen Hundert MeV bei hoher Intensität möglich geworden. In diesem Energiebereich treten bei der Energieabgabe Effekte auf, die bei niedrigen Elektronenenergien noch nicht zu beobachten sind. Die Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomen der Materie hat die Erzeugung von Bremsstrahlung sowie die Streuung der Elektronen zur Folge. Bei den Streuprozessen hat man zu unterscheiden zwischen den elastischen Streuvorgängen, die lediglich die Geometrie des Strahlungsfeldes beeinflussen, und den unelastischen Prozessen, die zu Energieverlusten des einfallenden Teilchens führen. Diese Verluste sind bei Elektronenenergien bis zu etwa 1 MeV für die Wirkung der Elektronen auf die Materie ausschlaggebend. Bei höheren Energien treten die Energieverluste durch Strahlung immer stärker hervor, so daß hier durch teilweise Absorption dieser Strahlung eine weitere Zufuhr von Energie an die bestrahlte Materie auftritt. Ziel der Untersuchungen ist die Analyse der bei der Wechselwirkung schneller Elektronen von 3 bis 15 MeV mit der Materie auftretenden Prozesse.

I. Energieverluste durch Strahlung

Der Wirkungsquerschnitt $\Phi(E, \nu) d\nu$ für die Emission eines Quants der Frequenz ν durch ein Elektron der Energie E ist nach BETHE [1] und HEITLER [2] im Gebiet nichtrelativistischer Energien des einfallenden Elektrons gegeben durch

$$\Phi(E, \nu) d\nu = \frac{8}{3} \cdot \frac{Z^2 e^4}{137 m c^2} \frac{1}{\hbar \nu} \cdot \ln \frac{(|E + \sqrt{E - \hbar \nu}|)^2}{\hbar \nu} d\nu.$$

* Teil I der Habilitationsschrift zur Erlangung der Lehrberechtigung (venia legendi) für das Fach „Röntgenphysik“ an der Technischen Hochschule Stuttgart.

Hierin bedeutet Z die Ordnungszahl, e die Elementarladung, m die Elektronenmasse und c die Lichtgeschwindigkeit. Bei relativistischen Geschwindigkeiten gilt im Fall des reinen Coulomb-Feldes

$$\Phi(E, \nu) d\nu = \frac{Z^2 e^4}{137 m^2 c^4} \cdot \frac{1}{\nu} \cdot \frac{(E + mc^2 - h\nu)}{(E + mc^2)} \cdot \left[\frac{(E + mc^2)^2 + (E + mc^2 - h\nu)^2}{(E + mc^2)(E + mc^2 - h\nu)} - \frac{2}{3} \right] \times \\ \times \left[2 \ln \frac{2(E + mc^2)(E + mc^2 - h\nu)}{mc^2 - h\nu} - 1 \right] d\nu,$$

wobei $E + mc^2$ die Gesamtenergie (kinetische + Ruhenergie) des Elektrons bedeutet. Durch die Atomelektronen tritt eine Abschirmung des Kernfeldes und damit eine Änderung des Wirkungsquerschnittes auf. Bei Annahme des Thomas-Fermi-Modells für das getroffene Atom ergibt sich bei vollständiger Abschirmung

$$\Phi(E, \nu) d\nu = \frac{2Z^2 e^4}{137 m^2 c^4} \cdot \frac{1}{\nu} \cdot \frac{E + mc^2 - h\nu}{E + mc^2} \times \\ \times \left[\left(\frac{(E + mc^2)^2 + (E + mc^2 - h\nu)^2}{(E + mc^2)(E + mc^2 - h\nu)} - \frac{2}{3} \right) 2 \ln 183 \sqrt[3]{Z} + \frac{2}{9} \right] d\nu.$$

Der Wirkungsquerschnitt ist in erster Näherung umgekehrt proportional der Frequenz ν der emittierten Quanten.

Unter Verwendung der Beziehungen für den Wirkungsquerschnitt ergibt sich für den Energieverlust eines Elektrons durch Strahlung

$$-\frac{dE}{dx} = \int_{\nu=0}^{\hat{\nu}} h\nu \Phi(E, \nu) d\nu.$$

Da Φ näherungsweise proportional $1/\nu$ ist, folgt mit $\hat{\nu} = E/h$ und $\Phi = \Phi_{\text{Rad}}$

$$-\frac{dE}{dx} = \Phi_{\text{Rad}} \cdot E,$$

d. h., der Energieverlust eines Elektrons durch Strahlung ist etwa proportional der Anfangsenergie des Elektrons. Danach können die Energieverluste durch Strahlung bei niedrigen Elektronenenergien gegenüber

Tabelle 1. Verhältnis des Energieverlustes durch Strahlung und Stöße in Wasser

Elektronenenergie [MeV]	1	5	10	15	25	50
$(dE/dx)_{\text{Str.}} / (dE/dx)_{\text{Stöße}}$	0,01	0,04	0,09	0,16	0,30	0,89

ten im Anschluß zu behandelnden Verlusten durch Stöße vernachlässigt werden. Um einen Überblick über die Größe des Verhältnisses von Energieverlusten durch Strahlung zu denen durch Stöße zu gewinnen, sind in Tabelle 1 einige Werte für Wasser aufgeführt. In dem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Energiebereich kann der Energieverlust durch Strahlung im allgemeinen unberücksichtigt bleiben, da die

Strahlung nur eine geringfügige Absorption im Meßkörper erfährt und dabei keine nennenswerte Energieübertragung auftritt.

II. Energieverluste durch nichtelastische Zusammenstöße

Für Elektronen nicht zu hoher Energie besteht der Energieverlust der in die Materie eindringenden Primärelektronen aus Anregung bzw. Ionisierung der Atome. Bei nichtrelativistischen Geschwindigkeiten des einfallenden Elektrons gilt nach BETHE [3] für den mittleren Energieverlust pro cm Weglänge

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi\epsilon^4 NZ}{mv^2} \cdot B \quad \text{mit} \quad B = \ln \frac{mv^2}{2I(Z)} \sqrt{\frac{e}{2}}.$$

Hierbei ist N die Zahl der Atome pro cm^3 , v die Geschwindigkeit des einfallenden Elektrons, Z die Ordnungszahl und $I(Z)$ das mittlere Ionisierungspotential des Atomes mit der Ordnungszahl Z . Nach BLOCH [4] ist $I(Z) = I_H \cdot Z$, wo I_H die der Rydberg-Frequenz entsprechende Energie von 13,5 eV darstellt. Die von BLOCH der Berechnung zugrunde gelegte Thomas-Fermi-Verteilung gilt nur für Atome mit einer großen Kernladungszahl ($Z > 6$). Im Fall relativistischer Geschwindigkeiten des einfallenden Elektrons lautet die entsprechende Bremsformel nach MÖLLER [5]

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi N\epsilon^4 Z}{mv^2} \times \\ \times \left\{ \ln \frac{mv^2 E}{2I(Z)(1-\beta^2)} - (2\sqrt{1-\beta^2} - 1 + \beta^2) \ln 2 + 1 - \beta^2 + \frac{1}{8} (1 - \sqrt{1-\beta^2})^2 \right\}.$$

An Stelle des Bremsvermögens pro cm wird vielfach das Massenbremsvermögen benützt. Da $\rho = NA m_H$ ist, wo A das Atomgewicht und m_H die Masse des Wasserstoffatoms bedeutet, folgt für das Massenbremsvermögen

$$-\frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx} = \frac{4\pi\epsilon^4}{mv^2 m_H} \cdot \frac{Z}{A} \cdot B.$$

Für leichte Elemente gilt mit Ausnahme des Wasserstoffes $Z/A = 1/2$. Damit geht die Ordnungszahl Z nur logarithmisch in das Massenbremsvermögen ein. Für Elemente mit niedriger Ordnungszahl, Wasserstoff ausgenommen, ist das Massenbremsvermögen also näherungsweise konstant.

Genauere Werte für das Bremsvermögen erhält man, wenn man an Stelle des Blochschen Anregungspotentials das geometrische Mittel der atomaren Oszillatorenergien einsetzt. Die nach Werten von STERNHEIMER [6] berechneten Massenbremsvermögen einiger Substanzen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. *Massenbremsvermögen verschiedener Stoffe nach STERNHEIMER*
(Zahlenwerte in MeV/g/cm²)

	0,5	1	2	3	4	6	8	10	15	20 MeV
H ₂	4,42	3,98	3,96	4,05	4,13	4,29	4,40	4,49	4,67	4,80
C	1,89	1,71	1,72	1,77	1,82	1,90	1,95	2,00	2,09	2,15
N ₂	1,86	1,69	1,70	1,75	1,79	1,87	1,93	1,97	2,06	2,13
O ₂	1,84	1,68	1,69	1,74	1,78	1,86	1,92	1,96	2,05	2,12
H ₂ O	2,14	1,93	1,94	1,99	2,04	2,13	2,19	2,24	2,34	2,41
Anthracen	2,03	1,85	1,86	1,91	1,95	2,04	2,10	2,14	2,24	2,30
Gemisch*	2,02	1,84	1,88	1,93	1,96	2,02	2,09	2,15	2,24	2,32
Polystyrol	2,09	1,90	1,90	1,95	2,00	2,08	2,14	2,20	2,29	2,36
Luft	1,85	1,68	1,69	1,74	1,78	1,86	1,92	1,97	2,05	2,12

* Als Gemisch ist die Mischung von 75% Anthracen und 25% 2-Chloranthracen bezeichnet.

Bei der Ableitung der Bremsformel werden die Atome der absorbierenden Materie als weit voneinander getrennt angenommen. Diese Näherung gilt so lange, als es sich um dichte Zusammenstöße mit großen Energieabgaben handelt. Bei Energieübertragungen über größere Entfernungen spielen die dielektrischen Eigenschaften der Materie, also die Polarisierung der Atome des bremsenden Mediums eine wichtige Rolle; sie setzen das elektrische Feld des einfallenden Elektrons herab und bewirken damit eine Verminderung der übertragenen Energie. Diesem Effekt wird durch die Polarisationskorrektur (Dichtekorrektur) nach FERMI Rechnung getragen. Wegen der Lorentz-Kontraktion gewinnen auch die entfernten Stöße mit zunehmender Elektronengeschwindigkeit mehr und mehr an Einfluß, wodurch die Polarisationskorrektur mit wachsender Energie ansteigt. Bei Gasen sind die Atome bzw. Moleküle weiter voneinander entfernt als in Festkörpern, so daß sich der Einfluß des Polarisierungseffektes erst bei weit höheren Energien, etwa oberhalb 100 MeV, bemerkbar machen kann. Der Polarisierungseffekt ist eng mit der Erscheinung der Cerenkov-Strahlung [7] verbunden, die beim Durchgang sehr schneller Teilchen durch Dielektrika auftritt. Besitzt das einfallende Teilchen eine Geschwindigkeit v^+ , die größer ist als die Geschwindigkeit des Lichts in dem betreffenden Medium $v' = c/n$, wo n den Brechungsindex des Mediums darstellt, so emittiert das Teilchen eine sehr weiche Strahlung, deren Emissionswinkel und Frequenz nach FRANK und TAMM [8] von der Energie des einfallenden Elektrons und dem Brechungsindex des Mediums abhängen. In Tabelle 3 sind die Werte der Polarisationskorrektur einiger Stoffe einschließlich Cerenkov-Strahlung nach STERNHEIMER [9]* wiedergegeben. Die Polarisationskorrektur vermindert den nach der Bremsformel im relativistischen

* Herrn Dr. STERNHEIMER danke ich für die Berechnung der Polarisationskorrektur des Gemisches von Anthracen und 2-Chloranthracen.

Tabelle 3. Verminderung des Massenbremsvermögens durch Polarisation
(Korrektionswerte in MeV/g/cm² nach STERNHEIMER berechnet)

	0,5	1	2	3	4	6	8	10	15	20 MeV
C	0,017	0,044	0,086	0,120	0,148	0,192	0,226	0,255	0,310	0,351
H ₂ O	0,005	0,025	0,066	0,100	0,129	0,176	0,213	0,244	0,304	0,351
Anthracen	0,003	0,041	0,084	0,117	0,144	0,192	0,227	0,251	0,300	0,338
Gemisch	0,004	0,029	0,070	0,106	0,135	0,178	0,211	0,238	0,297	0,336
Polystyrol	0,003	0,043	0,086	0,121	0,148	0,194	0,230	0,260	0,317	0,361

Gebiet zu erwartenden logarithmischen Anstieg des Bremsvermögens. Der noch verbleibende Anstieg ist auf die Energieverluste durch die Emission der Cerenkov-Strahlung zurückzuführen. In Fig. 1 sind einige auf Polarisation korrigierte Verhältnisse der Massenbremsvermögen verschiedener Leuchtstoffe zu Luft eingezeichnet. In allen Fällen zeigen die Kurven einen Abfall nach größeren Energiewerten hin. Bei einem

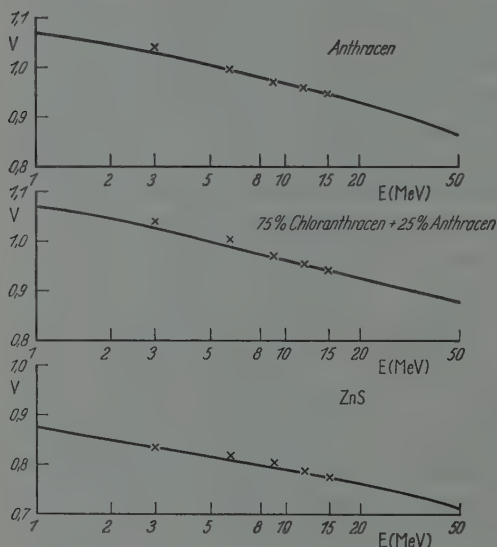


Fig. 1. Verhältnis der Massenbremsvermögen verschiedener Leuchtstoffe zu Luft unter Berücksichtigung der Polarisationskorrektur. Eingezeichnete Meßpunkte bei 15 MeV angeglichen

Vergleich der berechneten Energieabhängigkeit für das Verhältnis der Bremsvermögen mit der experimentell beobachteten Abhängigkeit ist zu beachten, daß die Energieübertragung durch Anregung der Atome sowie durch Auslösung von Sekundärelektronen zustande kommt. Bei den unelastischen Stößen treten auch Sekundärelektronen auf, die eine große Energie bis zu maximal $W = E/2$ übernommen haben. Diese Sekundärelektronen besitzen eine beachtliche Reichweite. Die Energieübertragung an die Atome der Materie durch

die Sekundärelektronen erfolgt also nicht am Ort ihrer Entstehung; das bedeutet, daß die in den Elektroden einer Ionisationskammer, also in einem festen Körper umgesetzte Energie teilweise erst im Luft-raum abgegeben wird. Damit sind auch die mit einer Ionisationskammer erhaltenen Werte für die Energieabgabe teilweise durch den Polarisierungseffekt beeinflusst. Ebenso wird bei dem von Luft umgebenen Festkörper ein Teil der an ihn abgegebenen Sekundärelektronenenergie bereits in der davorliegenden Luftschicht erzeugt. Dieser

Energieanteil, der ebenfalls im Festkörper abgegeben wird, unterliegt aber nicht der Polarisierung, so daß die in Tabelle 3 aufgeführten Polarisationskorrektionswerte nicht in vollem Betrag einzusetzen sind.

Zur quantitativen Erfassung dieses Sachverhaltes muß auf die Anregung der getroffenen Atome und die Sekundärelektronenauslösung (Ionisierung) näher eingegangen werden.

1. Anregung der Atome. Erfährt das einfallende Elektron beim Stoß nur eine geringfügige Ablenkung, so tritt die übertragene Energie vornehmlich in Form von Anregung des getroffenen Atomes in Erscheinung. Der Anregungsquerschnitt für ein bestimmtes Niveau ist dabei

Tabelle 4. *Verteilung der Stöße auf Anregung und Ionisation sowie Häufigkeit H der einzelnen Anregungsstufen bei Wasserstoff in Prozenten*

Elektronenenergie	10^3		10^4		10^5		10^6		10^8 eV	
	H		H		H		H		H	
Elastische Stöße . .	8,7		6,5		5,1		4,1		2,55	
Anregung 2. Niveau	42,8	78,0	45,3	77,6	47,5	77,6	49,5	77,6	51,5	77,7
3. Niveau	6,3	11,5	7,0	12,0	7,3	12,0	7,8	12,2	8,1	12,2
4. Niveau	2,41	4,4	2,60	4,4	2,71	4,5	2,79	4,4	2,90	4,4
5. Niveau	1,17	2,1	1,24	2,1	1,28	2,1	1,32	2,1	1,36	2,05
höhere Niveaus	2,17	4,0	2,28	3,9	2,33	3,8	2,38	3,7	2,42	3,65
Anregung insgesamt	54,8		58,4		61,2		63,7		66,3	
Ionisierung	36,5		35,1		33,7		32,5		31,0	

durch die optische Übergangswahrscheinlichkeit zu diesem Niveau bestimmt. Er nimmt mit zunehmendem Streuwinkel des einfallenden Elektrons sehr stark ab. (Vgl. z.B. MOTT und MASSEY [10].) Für Wasserstoff ist die Gesamtwahrscheinlichkeit der Anregung eines bestimmten Niveaus von BETHE [3] berechnet worden. Einen Überblick über die Energieabhängigkeit der Anregung von Wasserstoff vermittelt Tabelle 4. Man sieht, daß die Häufigkeit der Anregung mit wachsender Energie des Primärelektrons auf Kosten der elastischen Stöße und der Ionisation geringfügig zunimmt. Die Verhältnisse der auf die einzelnen Anregungsstufen entfallenden Häufigkeiten H_n sind dagegen nach Tabelle 4 von der Primärelektronenenergie weitgehend unabhängig. Diese Tatsache ist für alle Meßanordnungen von Bedeutung, bei denen ein Teil der Anregungen mitgemessen wird. Da sich die Aufteilung der Anregungswahrscheinlichkeit für die einzelnen Niveaus nicht ändert, braucht deren individuelle Wirksamkeit auf das Meßgerät nicht berücksichtigt zu werden. Der Beitrag dieser Anregungen kann vielmehr proportional der Gesamtzahl der Anregungen bzw. der hierfür aufgewandten Energie gesetzt werden.

2. Erzeugung von Sekundärelektronen. Für die Auslösung langsamer Sekundärelektronen sind wie im Falle der Anregung die optischen Übergangswahrscheinlichkeiten der getroffenen Atome maßgebend, während

die Bindungskräfte für die Auslösung von Sekundärelektronen höherer Energie ohne Bedeutung sind. Daher ist die Berechnung für die beiden Energiebereiche getrennt durchzuführen. Nach BETHE [3] gilt im Falle des Wasserstoffs für die Wahrscheinlichkeit der Auslösung eines Sekundärelektrons der Energie $W < 5 Ry$ durch den Stoß mittelschneller Elektronen der Energie E (nichtrelativistische Geschwindigkeiten)

$$\Phi(W, E) dW = |x_{1W}|^2 \cdot \frac{8\pi}{mv^2} \left(\ln \frac{mv^2}{Ry} + a_W \right) dW.$$

Werte für die optische Übergangswahrscheinlichkeit x_{1W} und a_W sind bei BETHE [3] tabelliert.

Für Sekundärelektronen höherer Energie ($W \gtrsim 5 Ry$) ist

$$\Phi(W, E) dW = \frac{2\pi e^4}{mv^2} dW \left\{ \frac{1}{W^2} - \frac{1}{W(E-W)} + \frac{1}{(E-W)^2} \right\}.$$

Bei relativistischen Geschwindigkeiten des Primärelektrons gilt entsprechend

$$\Phi(W, E) dW = |x_{1W}|^2 \cdot \frac{8\pi}{mv^2} \left\{ \ln \frac{2mv^2}{Ry(1-\beta^2)} + a_W - \beta^2 \right\} dW$$

für $0 \lesssim W \lesssim 5 Ry$

bzw.

$$\Phi(W, E) dW = \frac{2\pi e^4}{mv^2} dW \times$$

$$\times \left\{ \frac{1}{W^2} - \frac{1}{W(E-W)} \cdot \frac{(2E+mc^2) \cdot mc^2}{(E+mc^2)^2} + \frac{1}{(E-W)^2} + \frac{1}{(E+mc^2)^2} \right\}$$

für $W \gtrsim 5 Ry$.

Für $5 Ry \lesssim W \ll E$ folgt hieraus $\Phi(W) dW \approx c \frac{dW}{W^2}$, d. h. die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Sekundärelektrons geringer Energie ist umgekehrt proportional dem Quadrat der Sekundärelektronenenergie W . Hierbei ist zu bemerken, daß die obigen Gleichungen für die Sekundärelektronen höherer Energie ($W \gtrsim 5 Ry$) im Gegensatz zu denen für langsame Elektronen unter der Voraussetzung abgeleitet worden sind, daß es sich um einen Stoß des einfallenden Elektrons mit einem ruhenden, freien Elektron handelt. Die Gültigkeit dieser Beziehung ist daher nicht auf das Wasserstoffatom beschränkt, soweit es sich um die Auslösung von Sekundärelektronen handelt, deren Bindungsenergie gegenüber der Primärelektronenenergie vernachlässigt werden kann.

Um die Energieübertragung durch die gebildeten Sekundärelektronen berechnen zu können, ist es erforderlich, die von den Sekundärelektronen mitgeführte Energie zu erfassen. Der Energiebetrag, der auf die

Sekundärelektronen des Energieintervalles (W_1, W_2) entfällt, ist

$$T_{W_1}^{W_2} = \int_{W_1}^{W_2} W \Phi(W, E) dW.$$

Für langsame Sekundärelektronen ($W \leq 5 \text{ Ry}$) wurde die Integration graphisch durchgeführt. Fig. 2 zeigt $cW\Phi(W)$ als Funktion der in Rydberg-Einheiten angegebenen Sekundärelektronenenergie W_{Ry} für verschiedene Primärenergien. Man erkennt, daß der Maximalwert der

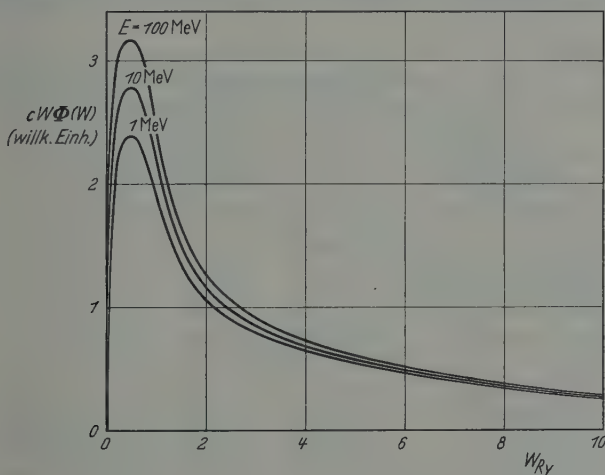


Fig. 2. Energieverteilung auf Sekundärelektronen der Energie W

auf Sekundärelektronen übertragenen Energie bei etwa $0,5 \text{ Ry} = 6,8 \text{ eV}$ liegt.

Für Sekundärelektronen mit $W \approx 5 \text{ Ry}$ erhält man bei Primärelektronen nichtrelativistischer Geschwindigkeit

$$\begin{aligned} T_{W_1}^{W_2} &= \frac{2\pi\epsilon^4}{mv^2} \cdot \int_{W_1}^{W_2} \left[\frac{1}{W} - \frac{1}{E-W} + \frac{W}{(E-W)^2} \right] dW \\ &= \frac{2\pi\epsilon^4}{mv^2} \left\{ \ln W + 2 \ln(E-W) + \frac{E}{E-W} \right\}_{W_1}^{W_2} \end{aligned}$$

und bei relativistischen Energien der Primärelektronen entsprechend

$$\begin{aligned} T_{W_1}^{W_2} &= \frac{2\pi\epsilon^4}{mv^2} \int_{W_1}^{W_2} \left\{ \frac{1}{W} - \frac{1}{(E-W)} \cdot \frac{(2E+mc^2) \cdot mc^2}{(E+mc^2)^2} + \frac{W}{(E-W)^2} + \frac{W}{(E+mc^2)^2} \right\} dW \\ &= \frac{2\pi\epsilon^4}{mv^2} \left[\ln W + \left\{ 1 + \frac{(2E+mc^2) \cdot mc^2}{(E+mc^2)^2} \right\} \ln(E-W) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{E}{E-W} + \frac{W^2}{2(E+mc^2)^2} \right]_{W_1}^{W_2}. \end{aligned}$$

Für den auf Sekundärelektronen des Energieintervalls $[W_1, W_2]$ entfallenden Anteil an der gesamten kinetischen Energie erhält man

$$\phi_{k \frac{W_2}{W_1}} = \frac{T_{W_1}^{W_2}}{T_0^{E/2}}.$$

Die Ergebnisse der Berechnungen für Primärenergien von 1, 10 und 100 MeV sind in Tabelle 5 wiedergegeben. Man erkennt, daß trotz der

Tabelle 5. Anteil der Energie der Sekundärelektronen des Energiebereiches $[W_1, W_2]$ an der gesamten kinetischen Energie

Energiebereich der Sekundärelektronen $[W_1, W_2]$ in MeV	Energieanteil bei Primärelektronenenergie E		
	1 MeV %	10 MeV %	100 MeV %
$< 6,77 \cdot 10^{-5}$	21,64	19,66	18,28
$6,77 \cdot 10^{-5} - 1,354 \cdot 10^{-4}$	6,12	4,82	4,05
$1,354 \cdot 10^{-4} - 2,5 \cdot 10^{-4}$	5,41	4,19	3,61
$2,5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}$	6,12	4,82	4,07
$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	6,12	4,82	4,05
$1 \cdot 10^{-3} - 1,5 \cdot 10^{-3}$	3,58	2,82	2,40
$1,5 \cdot 10^{-3} - 2,5 \cdot 10^{-3}$	4,50	3,55	3,00
$2,5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$	6,10	4,82	4,05
$5 \cdot 10^{-3} - 0,01$	6,09	4,83	4,06
$0,01 - 0,015$	3,56	2,80	2,38
$0,015 - 0,025$	4,45	3,56	3,00
$0,025 - 0,05$	6,00	4,82	4,06
$0,05 - 0,1$	5,90	4,82	4,07
$0,1 - 0,15$	3,40	2,80	2,38
$0,15 - 0,25$	3,80	3,57	3,00
$0,25 - 0,5$	7,21	4,82	4,05
$0,5 - 1$	—	4,83	4,06
$1 - 1,5$	—	2,88	2,38
$1,5 - 2,5$	—	3,81	3,00
$2,5 - 5$	—	6,96	4,09
$5 - 10$	—	—	4,10
$10 - 15$	—	—	2,48
$15 - 25$	—	—	3,25
$25 - 50$	—	—	6,13

geringen Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Sekundärelektronen großer Energie der von diesen mitgeführte prozentuale Anteil an der gesamten kinetischen Energie beträchtlich ist.

3. Winkelverteilung der Sekundärelektronen. Für die Streuwinkel ϑ der Sekundärelektronen als Funktion ihrer Energie W gilt im Schwerpunktssystem

$$\vartheta = 2 \arccos \sqrt{\frac{W}{E}}.$$

Die Streuwinkel Θ im Laborsystem ergeben sich hieraus gemäß der Beziehung

$$\operatorname{tg} \Theta = \sqrt{\frac{2mc^2}{E + 2mc^2}} \operatorname{tg} \frac{\vartheta}{2}.$$

In Fig. 3 sind die Streuwinkel Θ der Sekundärelektronen als Funktion ihrer Energie W für die Primärenergien $E = 1, 3, 6, 10$ und 15 MeV wiedergegeben. Weiter sind die Wegverlängerungsfaktoren $1/\cos \Theta$, die für die Berechnung der Energieabgabe wesentlich sind, aufgeführt.

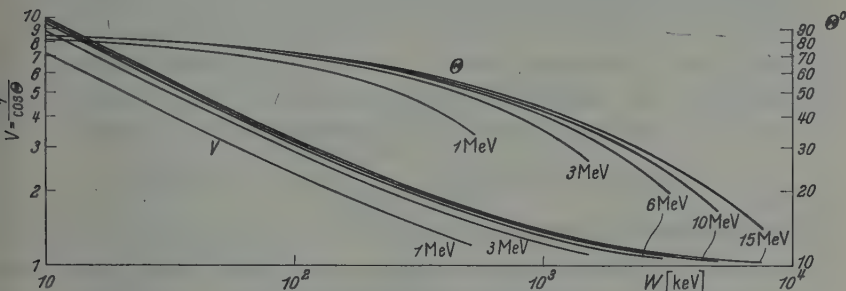


Fig. 3. Streuwinkel Θ und Wegverlängerungsfaktoren $V = 1/\cos \Theta$ als Funktion der Sekundärelektronenenergie

4. Energieaufteilung auf Anregung und Ionisation. Die für die Untersuchungen benützten Meßgeräte — Ionisationskammer und Leuchtstoffdosimeter — beruhen auf verschiedenen physikalischen Wirkungen. Die Empfindlichkeit dieser Geräte für die beiden Arten der Energieabgabe: Anregung und Ionisation (Sekundärelektronenerzeugung) ist daher recht unterschiedlich. Während die Ionisationskammer praktisch* nur die Ionisation und damit die zur Sekundärelektronenerzeugung aufgewandte Energie erfaßt, wird durch den Leuchtstoff zusätzlich der Teil mitgemessen, der auf Anregungen entfällt und in Form von Fluoreszenzlicht ausgestrahlt wird. Für die Berechnung der Energieabgabe ist daher bei der Ionisationskammer nur der auf die Ionisierung entfallende Energieanteil zu berücksichtigen. Bezeichnet man die Ionisierungsarbeit mit I und den Bruchteil der Sekundärelektronenenergie, der zur Erzeugung von Ionisationen aufgewandt wird, mit $\delta(W)$, so ergibt sich für den auf Sekundärelektronen des Energiebereiches $[W_1, W_2]$ entfallenden Energieanteil

$$U_{I \frac{W_2}{W_1}} = \frac{\int_{W_1}^{W_2} \delta \cdot T \cdot dW}{I + \int_{W_1}^{W_2} \delta \cdot T \cdot dW}.$$

* Von der Auslösung von Photoelektronen im Elektrodenmaterial durch das Fluoreszenzlicht der angeregten Moleküle des Füllgases wird abgesehen.

Werte von δ , die für Wasserstoff unter Zugrundelegung der Anregungsfunktionen nach BETHE [3] berechnet wurden, sind in Tabelle 6 wieder-

Tabelle 6. *Energieaufteilung für Anregung und Ionisierung bei Wasserstoff*

Energie des Primärelektrons . . .	10^1	10^5	10^6	10^7	10^8 eV
Energieanteil für Anregung	29,6%	30,1%	31,1%	31,8%	33,3%
Energieanteil δ für Ionisation (Ionisierungsarbeit und kinetische Energie der Sekundärelektronen)	70,4%	69,9%	68,9%	68,2%	66,7%

gegeben. Bei Verwendung dieser Ionisierungswahrscheinlichkeiten ergeben sich für die Energieanteile der Sekundärelektronen bei der Ionisierung von Wasserstoff die in Tabelle 7 angegebenen Prozentsätze.

Tabelle 7. *Aufteilung der bei der Ionisation und der Fluoreszenzlichterregung wirksamen Energie*

Ionisation			Fluoreszenzlichterregung		
Primärenergie	6 MeV	15 MeV	Primärenergie . . .	6 MeV	15 MeV
Ionisierungsarbeit beim Primärprozeß . . .			Anregung + Ionisierungsarbeit beim Primärprozeß + Sekundärelektronen mit $W < 1$ keV		
	31,41%	36,18%		67,89%	66,52%
Anteil der für Ionisierung verwandten Sekundärelektronenenergie	$W = 0-67,7$ eV	14,01	$W = 1-1,5$ keV . .	1,63	1,48
	67,7-135,4 . .	3,53	1,5-2,5	2,05	1,83
	135,4-250 . .	3,12	2,5-5	2,78	2,48
	250-500 . . .	3,53	5-10	2,77	2,50
	0,5-1 keV . .	3,53	10-15	1,62	1,45
	1-1,5	2,06	15-25	2,05	1,84
	1,5-2,5 . . .	2,61	25-50	2,76	2,49
	2,5-5	3,53	50-100	2,78	2,50
	5-10	2,98	100-150	1,60	1,47
	10-15	2,06	150-250	2,03	1,82
	15-25	2,61	250-500	2,73	2,51
	25-50	3,52	0,5-1 MeV	2,65	2,49
	50-100	3,53	1-1,5	1,57	1,48
	100-150 . . .	2,04	1,5-2,5		1,88
	150-250 . . .	2,58	1,5-3	3,09	
	250-500 . . .	3,48	2,5-5		2,86
	0,5-1 MeV . .	3,37	5-7,5		2,40
	1-1,5	2,01			
	1,5-2,5 . . .				
	1,5-3	3,94			
	2,5-5				
	5-7,5				
		3,41			
		2,86			

Beim Leuchtstoff dagegen ist wegen der teilweisen Miterfassung der Anregungen das Verhältnis der auf die einzelnen Anregungsniveaus und auf die Sekundärelektronenerzeugung entfallenden Energieanteile wesentlich. Da die prozentualen Energieanteile der einzelnen Niveaus an der gesamten Anregung für Elektronenenergien > 1 keV nach Tabelle 4

praktisch unabhängig von der Energie des primären Elektrons sind, kommt es für die Berechnung nur auf das Verhältnis der auf die Gesamtanregung und auf die Ionisierung entfallenden Energieanteile an. Die auf die beiden Arten der Energieabgabe entfallenden prozentualen Anteile sind für Wasserstoff in Tabelle 6 für verschiedene Primärenergien aufgeführt. Man sieht, daß die auf primäre Anregung entfallende Teilenergie mit zunehmender Primärelektronenenergie nur geringfügig auf Kosten der Ionisation ansteigt. Bezeichnet α_A den auf Anregung und α_I den auf Ionisierung entfallenden wirksamen Energieanteil, so erhält man für den auf Sekundärelektronen des Energiebereichs $[W_1, W_2]$ entfallenden Energieanteil

$$U_L \frac{W_2}{W_1} = \frac{\int_{W_1}^{W_2} (\alpha_A + \alpha_I) T dW}{- (\alpha_A + \alpha_I) \frac{dE}{d\kappa}} .$$

Bei konstanter Fluoreszenzausbeute $\alpha_A + \alpha_I = \text{const}$ ergibt sich hieraus

$$U_{LC} \frac{W_2}{W_1} = \frac{\int_{W_1}^{W_2} T dW}{- \frac{dE}{d\kappa}} .$$

Werte von $U_{LC} \frac{W_2}{W_1}$ für das wellenlängenunabhängige Gemisch von Anthracen und 2-Chloranthracen sind in Tabelle 7 für Primärelektronenenergien von 6 und 15 MeV aufgeführt.

III. Vergleich von berechneter Energieabgabe mit dem Experiment

Die Energieabgabe von Elektronen in Materie ist von GLOCKER [11] eingehend behandelt worden. Bei dieser Berechnung der von Sekundärelektronen abgegebenen Energie werden folgende idealisierende Voraussetzungen gemacht:

1. Die Primärelektronen sollen senkrecht auf die Deckschichten und Meßvolumina auftreffen.
2. Die Deckschichten und Meßvolumina wie auch das Strahlenbündel seien seitlich (senkrecht zur Strahlrichtung) unendlich ausge dehnt.
3. Von der Streuung der Elektronen wird abgesehen*.
4. Die Energieverteilung der Tertiär-, Quaternär- usw. -Elektronen wird nicht berücksichtigt.

* Die Streuung ist bei den Berechnungen teilweise dadurch berücksichtigt, daß an Stelle der theoretischen die experimentell bestimmten Reichweiten der Elektronen benutzt wurden.

Die erste Bedingung setzt voraus, daß die Messungen in hinreichend großem Abstand von der Streufolie des Betatron durchgeführt werden. Bei den Versuchen war der Abstand im allgemeinen größer als 1,2 m, so daß die Divergenz der einfallenden Primärelektronen selbst bei den größten Durchmessern der Meßvolumina (40 mm) nur etwa 1° betrug. Zur Erfüllung der zweiten Bedingung muß die Randschicht des Meßvolumens seitlich so weit ausgedehnt sein, daß die senkrecht zur Primär- richtung liegenden Wegkomponenten der Sekundärelektronen kleiner als

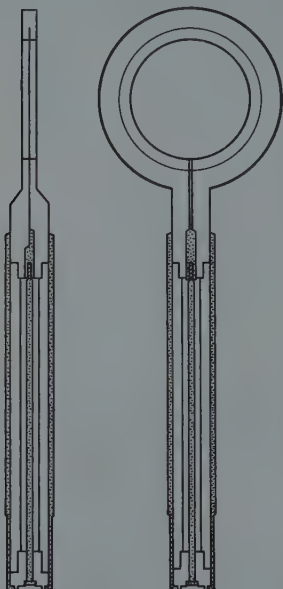


Fig. 4. Längsschnitt durch eine Ionisationskammer in Aufsicht und Queransicht (Maßstab 1:2,5)

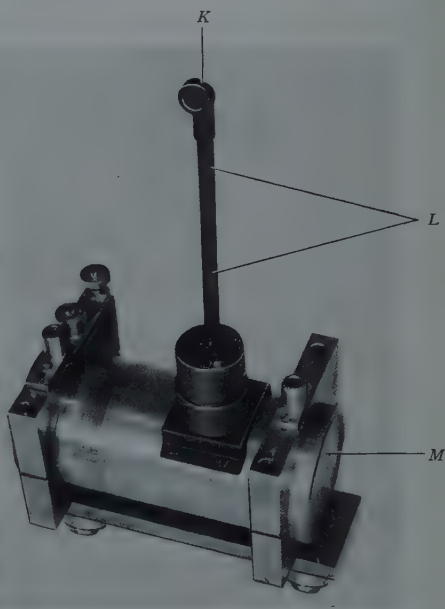


Fig. 5. Leuchtstoff-Meßanordnung. K Meßkopf, L Lichtleiter, M Multiplier in Schutzgehäuse

das Randgebiet sind. Der Rand muß dabei noch von der einfallenden Strahlung umspült sein. Die Randschicht muß ferner hinsichtlich Bremsung und Streuung mit der Meßschicht übereinstimmen, d.h., daß bei der Ionisationskammer die Energieverluste der Elektronen in der Wand vernachlässigbar sein müssen. In diesem Fall ist Elektronengleichgewicht zwischen Wandmaterial und Luftraum gewährleistet (vgl. FANO [12]). Diese Forderung ist im Fall hochenergetischer Elektronen mit guter Näherung erfüllt, wenn die Dicke der Kammer nur wenige Millimeter beträgt. Die Ionisationskammern wurden daher in Form von Parallelplattenkammern mit einem möglichst großen Verhältnis von Durchmesser zu Dicke des Meßvolumens gebaut. Der Aufbau einer solchen Kondensatorkammer mit 40 mm \varnothing und 5 mm Dicke geht aus Fig. 4 her-

vor. Im Fall des Leuchtstoffes ist die Forderung des Elektronengleichgewichtes dadurch leicht zu erreichen, daß nur der zentrale Teil einer dünnen Leuchtstoffschicht zur Messung herangezogen wird. Die Leuchtstoff-Meßanordnung ist in Fig. 5 wiedergegeben. Im Meßkopf *K* ist der dünne Leuchtschirm untergebracht, dessen Fluoreszenzlicht durch den Lichtleiter *L* dem strahlungsgeschützt untergebrachten Multiplier zugeführt wird. Als Lichtleiter wurde dabei zur Vermeidung von Cerenkov-Strahlung ein Aluminiumrohr benützt, dessen Innenwand zur Erhöhung des Reflexionsvermögens mit Aluminium bedampft worden war.

Beim Vergleich der mit dem Leuchtstoff und der Ionisationskammer gemessenen Verhältniswerte der Energieabgabe mit den theoretischen

Tabelle 8

Wirksame Polarisationskorrektur für die Dreielektroden-Ionisationskammer

Primärenergie <i>E</i> [MeV] .	1	3	6	9	12	15
ε	-0,001	-0,005 ₅	-0,008	-0,010	-0,013	-0,016 ₅

Bremsvermögen ist, wie bereits erwähnt wurde, zu beachten, daß die in den Meßräumen zur Wirkung gelangenden Sekundärelektronen aus verschiedenen Vorschaltsschichten stammen und damit ihre Erzeugung unterschiedlich der Polarisierung unterworfen ist. Bei Verwendung der von GLOCKER [11] angegebenen Beziehungen erhält man für die Anzeige der verwendeten Dreielektroden-Ionisationskammer die in Tabelle 8 wiedergegebenen relativen Abweichungen ε gegenüber der Anzeige einer reinen Luftionisationskammer. Die Abweichungen rühren dabei von der gegenüber Luft verminderten Sekundärelektronenauslösung in den festen Elektroden her. Die Berechnung wurde unter der Annahme durchgeführt, daß die Polarisationskorrektur bei vorgegebener Primärelektronenenergie von der auf die Sekundärelektronen übertragenen Energie unabhängig ist. Diese Annahme ist jedoch nicht streng gültig, da sich die Polarisierung auf die entfernten Stöße und damit auf die geringen Energieübertragungen stärker auswirkt (vgl. Rossi [13]). Die angegebenen Werte stellen daher die oberen Grenzwerte der anzubringenden Korrekturen dar.

Der Einfluß der dem Leuchtstoff vorgeschalteten Luftschicht ist dagegen im Hinblick auf die dadurch bedingte Verminderung des Polarisierungseffektes vernachlässigbar, was darauf zurückzuführen ist, daß die Massenbelegung der Leuchtstoffschicht etwa 100mal so groß ist wie die der Luftschicht der Ionisationskammer. In der Leuchtstoffschicht wird also eine ungleich größere Energiemenge umgesetzt; zudem ist der Leuchtstoff mit schwarzem Zellophan, also einem ebenfalls der Polarisierung unterworfenen festen Körper abgedeckt. Für eine Verminderung

des Polarisierungseffektes kommen daher nur die von der davorliegenden Luftschicht stammenden, energiereichen Sekundärelektronen in Frage. Diese aber machen nur einen sehr geringen Prozentsatz der insgesamt wirksamen Energie aus.

Die bezüglich des Polarisierungseffektes in der Ionisationskammer korrigierten Meßwerte* für das Verhältnis von Leuchtstoff- zu Luftionisation-Anzeige sind in Fig. 1 als Kreuze eingetragen. Man sieht, daß sich die Meßpunkte bei großen Primärenergien dem berechneten Verlauf gut anpassen. Die Abweichungen bei niedrigen Energiewerten sind auf den Einfluß der hier bereits in Erscheinung tretenden Vielfachstreuung

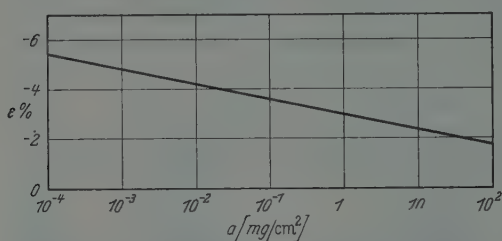


Fig. 6. Relative Polarisationskorrektur ϵ einer Ionisationskammer mit Deckelektrode als Funktion der Dicke der Luftschicht

zurückzuführen (vgl. BREITLING [14]).

Der Einfluß der Polarisierung auf die Anzeige einer Ionisationskammer, deren Elektroden der Strahlung ausgesetzt sind, ist für die praktische Dosimetrie hochenergetischer Strahlen von Bedeutung.

Die Polarisierung in den Elektroden wird dabei um so mehr erfaßt, je größer die Schichtdicke der Elektroden und je kleiner das Luftvolumen der Ionisationskammer ist. Dieser Sachverhalt geht unmittelbar aus Fig. 6 hervor, wo der berechnete prozentuale Polarisierungseffekt ϵ für eine Ionisationskammer mit variabler Luftschichtdicke wiedergegeben ist. Der Berechnung ist eine Primärelektronenenergie von $E = 15$ MeV und wasseräquivalente Zusammensetzung der Deckelektrode zugrunde gelegt. Weiter ist angenommen, daß die Auslösung sämtlicher von außen in den Ionisationsraum eintretenden Sekundärelektronen durch die Polarisierung beeinflusst ist, was eine entsprechend große Dicke der Deckelektrode voraussetzt. Man sieht, daß die Werte mit abnehmender Dicke der Luftschicht stetig ansteigen und wegen der großen Vorschaltstärke beträchtlich über dem in Tabelle 8 angegebenen Wert von $\epsilon = -1,6\%$ für die Dreielektroden-Ionisationskammer liegen. Dennoch wird der Wert von $\epsilon = -13\%$, wie er sich für den Festkörper ergibt, selbst bei der praktisch nicht mehr realisierbaren Dicke der Luftschicht von etwa 1μ nicht annähernd erreicht. Auch die Extrapolation auf Schichtdicke 0 liefert im Gegensatz zu Strahlungen niedrigerer Energie nicht

* Herrn Professor Dr. J. BECKER bin ich für die Erlaubnis zur Benützung der Elektronenschleuder des Czerny-Krankenhauses Heidelberg und für die ständige Unterstützung zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. C. B. VON DER DECKEN danke ich herzlich für seine Hilfe bei den Messungen.

den Wert der Energieabgabe im Festkörper, da die Ionisierungsarbeit der im Luftraum erfolgenden Primärionisationen nach Tabelle 7 einen beträchtlichen Anteil der wirksamen Energie ausmacht. Dieser Energiebetrag unterliegt aber nicht der Polarisierung. Das Bragg-Graysche Prinzip* ist daher im Bereich der energiereichen Strahlen, wo die Polarisierung des Festkörpers zu einer Verminderung der Energieabgabe führt, nicht mehr anwendbar.

Die Auslösung energiereicher Sekundärelektronen mit großen Reichweiten muß sich neben dem oben diskutierten Polarisierungseffekt in Ionisationskammern auch in all den Fällen bemerkbar machen, wo kein Elektronengleichgewicht vorhanden ist, das gilt z. B. für den Elektronenübertritt in Medien anderer Zusammensetzung (vgl. SPENCER und ATTIX [15]) oder für den Eintritt von Elektronen in Materie. Hier muß — analog dem Aufbaueffekt bei ultraharten Röntgenstrahlen — ein Ansteigen der Energieabgabe mit zunehmender Schichttiefe bis zum Erreichen des Elektronengleichgewichtes auftreten. Allerdings ist wegen des vorliegenden breiten Energiespektrums der Sekundärelektronen und wegen des Überwiegens der energiearmen Sekundärelektronen kein so starker Anstieg wie im Fall von Röntgenstrahlen gleicher Energie zu erwarten. Der Energieumsatz in einem vorgegebenen Meßvolumen bei Vorschaltung von Schichten verschiedener Dicke läßt sich nach den von GLOCKER [11] angegebenen Beziehungen berechnen. Es ist dabei zweckmäßig, die im Meßvolumen umgesetzte Energie auf die darin erzeugte zu beziehen. Diese Größe wird im folgenden als Ausbeutefaktor η bezeichnet; sie muß sich mit zunehmender Vorschaltstärke immer mehr dem Fall des Elektronengleichgewichtes mit $\eta = 1$ nähern. Bei der Durchführung der Messungen muß wegen der Voraussetzung des parallelen Einfalls der Primärelektronen ein großer Abstand von der Elektronenquelle gewählt werden. Der luftgefüllte Zwischenraum wirkt ebenfalls als Vorschaltstärke und muß bei der Berechnung miteingerechnet werden. Die effektive Dicke der Luftschicht ist jedoch bei den in der Praxis vorgegebenen begrenzten Strahlenbündeln von der Emissionsrichtung und damit von der Energie der Sekundärelektronen abhängig. Die für die Dreielektroden-Ionisationskammer und einen luftäquivalenten Leuchtstoff von 0,15 mm Dicke unter Berücksichtigung der effektiven Luftschicht berechneten Ausbeutefaktoren η_I und η_L sind in Fig. 7a für 15 MeV-Primärelektronen und in Fig. 7b für 6 MeV-Primärelektronen wiedergegeben. Man sieht, daß die Ausbeute mit zunehmender Vorschaltstärke

* Nach dem Bragg-Grayschen Prinzip ist die in einem Medium abgegebene Energie E mit der Ionisation I in einem in das Medium eingebrachten kleinen Luftraum durch die Beziehung $E = p \cdot W \cdot I$ verknüpft. Dabei bedeutet p das Verhältnis der Elektronenbremsvermögen im Medium und in Luft, W die zur Erzeugung eines Ionenpaares in Luft erforderliche Energie.

ansteigt, wobei sich der Anstieg immer mehr verlangsamt. Weiter entnimmt man den Figuren, daß der Leuchtstoff infolge der größeren Massenbelegung und des damit verbundenen größeren Energieumsatzes höhere Ausbeutefaktoren als die Ionisationskammer aufweist, also dem Zustand des Elektronengleichgewichts näher ist. Ebenso liegen die η -Werte der 6 MeV-Kurven entsprechend dem geringeren Anteil hoch-energetischer Sekundärelektronen höher als die der 15 MeV-Kurven.

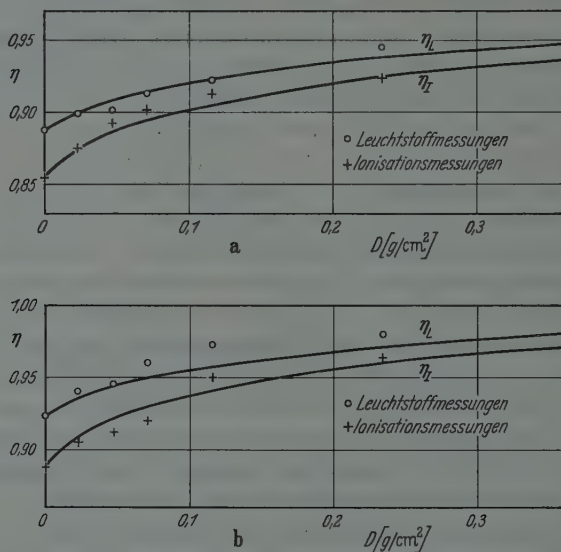


Fig. 7 a u. b. Anzeige von Leuchtstoffdosimeter L und Ionisationskammer I bzw. Sekundärelektronenausbeute η als Funktion der Dicke D von Vorschaltsschichten. a $E = 15$ MeV; b $E = 6$ MeV. Abstand von der Streufolie des Betatron 160 cm

Die mit der Dreielektroden-Ionisationskammer bzw. dem Leuchtstoff ermittelten Energieumsätze sind als Kreuze bzw. Kreise eingetragen. Die Meßwerte wurden willkürlich bei den Oberflächenwerten angeglichen, da die Realisierung des Elektronengleichgewichts mit $\eta = 1$ wegen der bei größeren Schichtdicken in Erscheinung tretenden Vielfachstreuung der Primärelektronen (vgl. BREITLING [14]) nicht möglich ist. In Betracht der für die Berechnung zugrunde gelegten vereinfachenden Annahmen ist die Anpassung an den berechneten Verlauf sehr gut.

Wegen der Schwierigkeit der einwandfreien Erfassung der effektiven Luftvorschaltsschicht wurde die Luftschicht bei späteren Versuchen durch Zwischenschalten eines evakuierten Pertinaxrohres von 1,10 m Länge und 18 cm lichter Weite* eliminiert. Als Austrittsfenster diente

* Herrn Professor Dr. POTTHOFF, AEG Stuttgart, danke ich für die Bereitstellung des Pertinaxrohres.

Zellophan* von 4 mg/cm^2 Massenbelegung (Dicke etwa 30μ). Der Durchmesser des Austrittsfensters konnte durch geeignete Konstruktion des Folienhalters auf 80 mm gesteigert werden, was wegen der verlangten allseitigen Umspülung der Meßvolumina einschließlich der Randbezirke erwünscht war. Um eine Auslösung von Sekundärelektronen in der Folienhalterung, die zu einer Erhöhung des Ausbeutefaktors geführt hätte, zu vermeiden, wurde der Elektronenstrahl im Vakuumrohr durch zwei Paraffinblenden von 4 bzw. 6 cm Innendurchmesser und je 8 cm Länge so ausgeblendet, daß der Folienhalter nicht von der Primärstrahlung getroffen werden konnte. Die Paraffinblenden wurden dabei

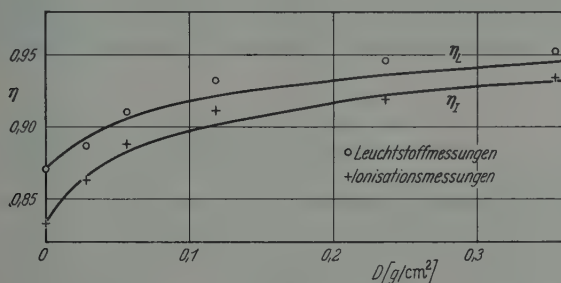


Fig. 8. Anzeige von Leuchtstoffdosimeter L und Ionisationskammer I bzw. Sekundärelektronenausbeute η als Funktion der Vorschaltdicke D bei Ausschaltung der Luftschicht ($E = 15 \text{ MeV}$)

nahe der Strahlenquelle angeordnet, um die von den Blendenrändern unter größeren Winkeln ausgehenden energieärmeren Sekundärelektronen von den Meßgeräten fernzuhalten. Die Meßergebnisse sind mit den berechneten η_I - und η_L -Kurven in Fig. 8 eingetragen. Gegenüber den Messungen ohne Verwendung des evakuierten Rohres ist der Anstieg mit wachsenden Vorschaltdicken nunmehr stärker. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den berechneten Ausbeutefaktorkurven, deren Werte für $D=0$, also ohne jede Vorschaltung, wegen des Ausfalls der Sekundärelektronen der Luftschicht um etwa 2% unter denen der Fig. 7a liegen.

Die aus den Fig. 7a, b und 8 zu entnehmende verschieden große Ausnützung der Sekundärelektronen in der verwendeten Ionisationskammer und im Leuchtstoff vermag auch die gegenüber der Ionisationskammer größere Empfindlichkeit des luftäquivalenten Leuchtstoffes bei hochenergetischen Strahlungen zu erklären (vgl. BREITLING und GLOCKER [16]). Während nämlich im Gebiet der Tiefentherapiestrahungen bei beiden Geräten noch der Fall des Elektronengleichgewichtes vorliegt,

* Die Firma Kalle u. Co, Wiesbaden, stellte freundlicherweise ausgesuchte Zellophanfolien zur Verfügung. Ihr sei auch an dieser Stelle gedankt.

gilt dies für hochenergetische Elektronen ohne Verwendung von Vorschaltsschichten nicht mehr. Vielmehr ist hier die Ausnützung der Sekundärelektronen im Leuchtstoff größer als bei der verwendeten Dreielektroden-Ionisationskammer und damit die Empfindlichkeit erhöht. Bei Fehlen des Elektronengleichgewichtes ist daher auch bei schnellen Elektronen zur eindeutigen Kennzeichnung des spezifischen Energieumsatzes* (Angabe in rad) analog den Verhältnissen bei ultraharten Röntgenstrahlen die Angabe des Meßortes und der Meßschichtdicke bzw. des Ausbeutefaktors notwendig.

Herrn Professor Dr. Dr. GLOCKER danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein stetes und förderndes Interesse an ihrem Fortgang. Ebenso danke ich Herrn Professor Dr. RICHTER für mannigfache Ratschläge und praktische Hilfe. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft habe ich für apparative Unterstützung zu danken.

Literatur

- [1] BETHE, H. A.: In SEGRÈ, *Experimental Nuclear Physics*. London: J. Wiley 1953. — [2] HEITLER, W.: *The Quantum Theory of Radiations*. Oxford: Clarendon Press 1954. — [3] BETHE, H. A.: *Handbuch der Physik*, Bd. 24/I. Berlin: Springer 1933. — [4] BLOCH, F.: *Z. Physik* **81**, 363 (1933). — [5] MÖLLER, C.: *Ann. Phys.* **14**, 531 (1931). — [6] STERNHEIMER, R. M.: *Phys. Rev.* **88**, 851 (1952). — [7] CERENKOV, P. A.: *C. R. Acad. Sci. USSR*. **20**, 651 (1938). — [8] FRANK, I., i I. TAMM: *C. R. Acad. Sci. USSR*. **14**, 109 (1937). — [9] STERNHEIMER, R. M.: *Phys. Rev.* **91**, 256 (1953). — [10] MOTT, N. F., and H. S. W. MASSEY: *The Theory of Atomic Collisions*. Oxford: Clarendon Press 1950. — [11] GLOCKER, R.: *Z. Physik* **143**, 191 (1955). — [12] FANO, U.: *Rad. Res.* **1**, 237 (1954). — [13] ROSSI, B.: *High Energy Particles*. New York: MacGraw Hill 1953. — [14] BREITLING, G.: *Fortschr. Röntgenstr.* (im Druck). — [15] SPENCER, L. V., u. F. H. ATTIX: *Rad. Res.* **3**, 239 (1955). — [16] BREITLING, G., u. R. GLOCKER: *Naturwiss.* **42**, 11 (1955).

* „Absorbierte Dosis“ in der Bezeichnung der Internationalen Kommission für radiologische Einheiten (ICRU).

Aus dem I. Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart

Die elastischen Konstanten des Eises

Von

REINER BASS, DIETRICH ROSSBERG und GEBHARD ZIEGLER

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 26. Juni 1957)

Durch Messung von Eigenfrequenzen kreiszylindrischer Stäbe und Platten aus einkristallinem Eis wurde das vollständige System der elastischen Konstanten im Temperaturbereich zwischen -2 und -30°C bestimmt; Frequenzbereich 5 bis 50 kHz.

Das elastische Verhalten von Kristallen wird nach VOIGT [1] durch folgende Gleichungen beschrieben:

$$\sigma_i = \sum_{k=1}^n c_{ik} \varepsilon_k, \quad (1)$$

$$\varepsilon_i = \sum_{k=1}^n s_{ik} \sigma_k. \quad (2)$$

Die c_{ik} sind die elastischen Moduln, die s_{ik} die elastischen Koeffizienten. Sie hängen durch die Beziehung

$$\sum_{k=1}^6 c_{ik} s_{jk} = \begin{cases} 1 & \text{für } i=j \\ 0 & \text{für } i \neq j \end{cases} \quad (3)$$

miteinander zusammen.

Eis, das dem hexagonalen System zuzuordnen ist, besitzt fünf voneinander unabhängige Konstanten c_{ik} oder s_{ik} . Versuche, diese Konstanten durch statische Methoden zu bestimmen, haben zu keinen genauen Ergebnissen geführt [2], [3], vor allem wegen der plastischen Deformierbarkeit und der elastischen Nachwirkung des Eises [4]. Mit dynamischen Methoden sind wiederholt einige der Konstanten gemessen worden [5], [6], [7], jedoch nur einmal das vollständige System, und zwar mit dem Verfahren von BERGMANN und SCHAEFER [8]. Die Temperaturabhängigkeit der Konstanten wurde nur statisch zu messen versucht [4], die nach diesem Verfahren erreichbare Meßgenauigkeit genügt dazu aber nicht. Beim Bergmann-Schaefer-Verfahren erhält man primär die elastischen Moduln, aus denen mittels (3) die Koeffizienten berechnet werden können. Durch diese Umrechnung vergrößern sich aber die von der Messung herrührenden Ungenauigkeiten beträchtlich, so daß die s_{ik} bisher nicht mit der gleichen Genauigkeit wie die c_{ik} bekannt waren.

Eine direkte Bestimmung der elastischen Koeffizienten s_{ih} ist durch Messung der Eigenfrequenzen einkristalliner Stäbe und Platten möglich. Tabelle 1 zeigt, welche Schwingungstypen wir zur Bestimmung der einzelnen Konstanten verwendet haben.

Tabelle 1

L = Stablänge; d = Stab- oder Plattendurchmesser; h = Plattendicke; ρ = Dichte des Eises; λ = Wellenlänge; m oder $n = 1, 2, \dots, n$; α, β, γ und δ = Koeffizienten, die den Einfluß der endlichen Abmessungen der Probekörper auf die Lage der Resonanzfrequenzen angeben.

Koeffizient	Probenform	Orientierung	Schwingungstyp	Eigenfrequenzen
s_{11}	Stab	Achse $\perp c$	Längsdehnung	$v_n = \frac{n}{2 \cdot L} \sqrt{\frac{1}{\rho \cdot s_{11}}} \left\{ 1 + \alpha \left(\frac{d}{\lambda} \right)^2 \right\}$
s_{33}	Stab	Achse $\parallel c$	Längsdehnung	$v_n = \frac{n}{2 \cdot L} \sqrt{\frac{1}{\rho \cdot s_{33}}} \left\{ 1 + \beta \left(\frac{d}{\lambda} \right)^2 \right\}$
s_{13}	Stab	Achse $\approx 48^\circ$ gegen c -Richtung geneigt	Längsdehnung	$v_n = \frac{n}{2 \cdot L} \sqrt{\frac{1}{\rho \cdot s'_{11}}} \left\{ 1 + \gamma \left(\frac{d}{\lambda} \right)^2 \right\}$ $s'_{11} = f(s_{11}, s_{33}, s_{44}, s_{13})$
s_{44}	Stab	Achse $\parallel c$	Torsion	$v_n = \frac{n}{2 \cdot L} \sqrt{\frac{1}{\rho \cdot s_{44}}}$
s_{12}	Platte	Normale $\parallel c$	Radialschwingung	$v_{m0R} = \frac{x_{m0}}{\pi \cdot d} \sqrt{\frac{1}{\rho} \left(c_{11} - \frac{c_{13}^2}{c_{33}} \right)} \left\{ 1 + \delta \left(\frac{h}{\lambda} \right)^2 \right\}$
			Flächenschwingung	$v_{mn} = \frac{x_{mn}}{\pi \cdot d} \sqrt{\frac{1}{\rho} \left(c_{11} - \frac{c_{13}^2}{c_{33}} \right)}$ $= \frac{\gamma_{mn}}{\pi \cdot d} \sqrt{\frac{1}{2 \cdot \rho \cdot (s_{11} - s_{12})}}$ $\gamma_{mn} \text{ kann aus einer bekannten Funktion } f(x_{mn}/x_{m0}) \text{ berechnet werden.}$

Die Probekörper wurden aus einkristallinen Bezirken großer Eiskristalle* durch Abdrehen auf der Drehbank hergestellt. Korngrenzen im Eis wurden zwischen gekreuzten Polarisationsfolien und durch Anschmelzen mit Wärmestrahlung sichtbar gemacht. Im Interferenzbild

* Über die Züchtung der Kristalle siehe R. BASS u. S. MAGUN: Naturwiss. 43, 213 (1956); G. J. KRÜGER: Dipl.-Arb. T.H. Stuttgart 1956. Die Research Corporation unterstützte dankenswerterweise die Entwicklung der Züchtungsmethoden.

lassen sich noch Korngrenzen erkennen, an denen sich die Richtung der c -Achse um $1/10^\circ$ ändert. Das Anschmelzverfahren ist etwa gleich empfindlich. Mit ihm ist auch der unwahrscheinliche Spezialfall nachweisbar, daß zwar die c -Achsen von zwei Körnern parallel sind, aber die Nebenachsen nicht übereinstimmen. Für die Probekörper wurden nur solche Kristalle verwendet, in denen nach beiden Verfahren keine Korngrenzen festgestellt werden konnten (vgl. Fig. 1). Der Winkel zwischen



Fig. 1. 30 cm dicker Eiskristall zwischen gekreuzten Polarisationsfolien im Na-Licht

den Stabachsen bzw. Plattennormalen und den in Tabelle 1 angegebenen kristallographischen Richtungen war kleiner als 1° . Gemessen wurde in einem Thermostaten, dessen Temperatur auf $1/4^\circ$ genau geregelt wurde. Als Schallgeber und Schallempfänger dienten kleine Seignettesalzkristalle, die über Kunststoffborsten oder Stahlnadeln mit den Eisproben in Verbindung gebracht wurden.

Fig. 2 zeigt die elastischen Koeffizienten s_{ik} des Eises in Abhängigkeit von der Temperatur, ermittelt aus den Resonanzfrequenzen von Stäben und Platten nach den Meßvorschriften der Tabelle 1. Der Koeffizient s_{13} besitzt nach unseren Messungen den Wert $-(1,93 \pm 0,21) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$, im Rahmen der Meßgenauigkeit unabhängig von der Temperatur. Die

relativ große Ungenauigkeit hier wie auch bei s_{12} (vgl. Tabelle 2) rührt daher, daß die Werte dieser Koeffizienten nicht unmittelbar aus den Messungen folgen, sondern aus den Eigenfrequenzen nur durch Kombination mit den anderen Koeffizienten s_{11} , s_{33} und s_{44} , die selbst mit

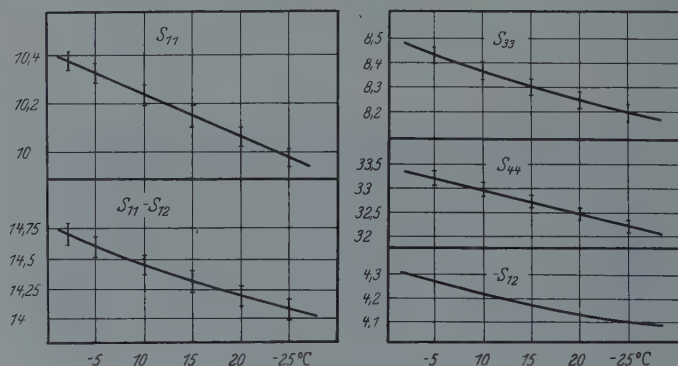


Fig. 2. Elastische Koeffizienten des Eises in Abhängigkeit von der Temperatur, alle Koeffizienten in 10^{-12} cm²/dyn

Meßfehlern behaftet sind, gewonnen werden können. Die in den Diagrammen angedeuteten Streuungen der Meßergebnisse entstanden durch ungenaue Probenmaße (die Eiskristalle veränderten während der Messung ihre Form durch Abdampfen), durch die geringen Orientierungs-

Tabelle 2. Elastische Koeffizienten und Moduln des Eises bei -16°C

Elastische Koeffizienten s_{ik} in 10^{-12} cm ² /dyn bei -16°C			Elastische Moduln c_{ik} in 10^{10} dyn/cm ² bei -16°C		
	Aus Eigen- frequenzen von Stäben und Platten 10 bis 50 kHz	Nach Schaefer-Bergmann- Verfahren (JONA und SCHERRER) 15 bis 18 MHz		Aus Eigen- frequenzen von Stäben und Platten 10 bis 50 kHz	Nach Schaefer-Bergmann- Verfahren (JONA und SCHERRER) 15 bis 18 MHz
s_{11}	$10,13 \pm 0,05$	$10,4 \pm 0,3$	c_{11}	$13,3 \pm 0,8$	$13,85 \pm 0,08$
s_{12}	$-4,16 \pm 0,15$	$-4,3 \pm 0,3$	c_{12}	$6,3 \pm 0,8$	$7,07 \pm 0,12$
s_{13}	$-1,93 \pm 0,21$	$-2,4 \pm 0,1$	c_{13}	$4,6 \pm 0,9$	$5,81 \pm 0,16$
s_{33}	$8,28 \pm 0,04$	$8,5 \pm 0,4$	c_{33}	$14,2 \pm 0,7$	$14,99 \pm 0,08$
s_{44}	$32,65 \pm 0,15$	$31,4 \pm 0,3$	c_{44}	$3,06 \pm 0,015$	$3,19 \pm 0,03$

abweichungen der Kristalle, sowie durch die Einflüsse der mechanisch angekoppelten Schallwandler auf die Resonanzfrequenzen.

In Fig. 3 ist der Koeffizient s'_{11} als Funktion des Winkels ψ gegen die c -Achse aufgetragen. Die ausgezogene Kurve wurde aus der Transformationsformel

$$s'_{11} = s_{33} \cos^4 \psi + s_{11} \sin^4 \psi + (s_{44} + 2s_{13}) \cos^2 \psi \sin^2 \psi$$

berechnet.

Nach Gl. (3) können aus den von uns im Frequenzbereich von 5 bis 50 kHz gemessenen Koeffizienten s_{ik} die Moduln c_{ik} berechnet werden, die nun allerdings durch die Umrechnung mit größeren Fehlern behaftet sind. In Tabelle 2 sind die s_{ik} und c_{ik} für eine Temperatur von -16°C zum Vergleich mit den von JONA und SCHERRER bei 15 bis 18 MHz ermittelten Werten aufgeführt. Für s_{11} , s_{12} , s_{33} und c_{11} , c_{12} , c_{33} stimmen die Resultate innerhalb der Fehlergrenzen miteinander überein; bei den übrigen Konstanten bestehen Unterschiede, die außerhalb der

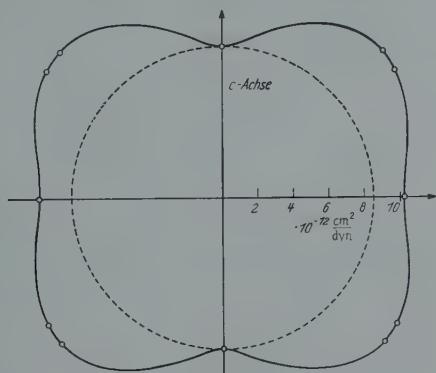


Fig. 3. Elastischer Koeffizient in Funktion des Winkels zwischen Stabachse und c -Achse

Fehlergrenzen liegen. Unsere c_{ik} sind durchweg kleiner als die von JONA und SCHERRER angegebenen. Es ist möglich, diese Differenzen einer Dispersion der elastischen Moduln zuzuschreiben.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte diese Untersuchungen großzügig mit Sach- und Personalmitteln.

Literatur

- [1] VOIGT, W.: Lehrbuch der Kristallphysik. 1910. — [2] HESS, H.: Ann. Phys. **8**, 405 (1902). — [3] KOCH, K. R.: Ann. Phys. **45**, 237 (1914). — [4] JELLINEK, H. H. G., and R. BRILL: J. Appl. Phys. **27**, 1198 (1956). — [5] BOYLE, R. W., and D. O. SPOULE: Canad. J. Res. **5**, 601 (1931). — [6] NORTHWOOD, T. D.: Canad. J. Res. **25**, 88 (1947). — [7] GREEN, R. E., and L. MACKINNON: J. Acoust. Soc. Amer. **28**, 1292 (1956). — [8] JONA, F., u. P. SCHERRER: Helv. phys. Acta **25**, 35 (1952).

Aus dem Institut für Kristallphysik der Deutschen Akademie der Wissenschaften
zu Berlin

Über die Absorptionsspektren der Silberhalogenide mit Zusätzen von zweiwertigen Anionen bei tiefen Temperaturen

Von

H.D. KOSWIG

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 5. Juli 1957)

Die Lage der bei -180°C beobachteten Absorptionsbanden in Silberhalogeniden mit Fremdanionenzusatz läßt sich durch eine einfache Beziehung beschreiben. Die Energie im Maximum der Absorptionsbande wird dabei nur durch die Gitterkonstante und den Ionenradius des eingebauten Fremdanions bestimmt.

1. Einleitung

Die Ausläuferabsorption der Silberhalogenide wird durch den Zusatz von Fremdanionen geändert¹. Untersuchungen² zeigen, daß diese Veränderungen in der Absorption charakteristisch für den Zusatz sind. Für einen Einbau in AgCl und AgBr eignen sich besonders Sauerstoff-, Schwefel-, Selen- und Tellurionen. Diese Ionen binden die Elektronen lockerer als die Anionen des Grundgitters¹. Dabei ist es vorteilhaft, daß die erwähnten Fremdionen aus einer Spalte des periodischen Systems stammen. Sie weisen damit gleiche Elektronenkonfiguration der Außenschale auf. Sofern sich ein Einbau der Anionen überhaupt durchführen läßt, ist die Möglichkeit zur Bildung homologer Zentren gegeben. Wie gezeigt werden konnte^{2,3}, tritt bei kleinen Zusatzkonzentrationen der Fremdionen Mischkristallbildung ein.

Mit dem experimentellen Nachweis², daß die Veränderungen in der Ausläuferabsorption eindeutig durch die Zusätze bestimmt sind, entsteht die Frage, inwieweit sich diese Änderungen aus den Eigenschaften der eingebauten Fremdanionen verstehen lassen. In dieser Arbeit soll versucht werden, Zusammenhänge zwischen den Absorptionsspektren der Mischkristalle und den Ioneneigenschaften zu finden.

¹ STASIW, O.: In Halbleiterprobleme II, S. 184. Braunschweig 1955.

² VOLKE, CH.: Z. Physik **138**, 623 (1954). — Ann. Physik (6) **19**, 203 (1956).

³ TELTOW, J.: Z. phys. Chem. **195**, 213 (1950).

2. Die Absorption der Mischkristalle bei -180°C

Folgende Mischsysteme wurden bisher untersucht⁴: AgCl (S), AgCl (Se), AgBr (O)⁵, AgBr (S), AgBr (Se), AgBr (Te). In allen Systemen wird die Ausläuferabsorption durch den Zusatz gegenüber den reinen Kristallen ins Langwellige verschoben². Insbesondere zeigen Kristalle, die von hoher Temperatur auf Zimmertemperatur abgeschreckt wurden, unterhalb einer Untersuchungstemperatur von etwa -80°C eine Struktur des Ausläufers². Der Zusatz gibt in den so behandelten Kristallen neben der Verschiebung der Ausläuferabsorption Anlaß zu einzelnen Banden, die dem Ausläufer überlagert sind. Hier soll die im allgemeinen langwelligste Bande* betrachtet werden. VOLKE konnte zeigen, daß die spektrale Lage dieser Absorptionsbande sowohl vom Zusatz als auch vom Grundgitter abhängig ist. Außerdem konnte nachgewiesen werden², daß die Beziehung von MOLLWO⁶ für die Farbzentrenabsorption in den Alkalihalogeniden

$$\nu d^2 = \text{const} \quad (1)$$

(ν Frequenz, bei der das Maximum der Absorptionsbande des Farbzentrums liegt, d Gitterkonstante** des Wirtsgitters) auch für Silberhalogenide gültig ist. Jedoch ist die Konstante der Gl. (1) dann vom Zusatz abhängig. Sie muß für jedes Fremdanion neu bestimmt werden.

In der Tabelle 1 sind für die genannten Mischsysteme die Absorptionsmaxima bei -180°C zusammengestellt. Daraus ist ersichtlich, daß das Maximum der Absorptionsbande sich ins Langwellige verlagert, wenn ein Fremdanion durch ein Ion des nächsten Elements der gleichen Spalte des periodischen Systems ersetzt wird.

Diese Absorption der Mischkristalle wird nach den bisherigen Vorstellungen für die S-, Se-, Te-Zusätze in folgender Weise¹ beschrieben. Die Fremdanionen bauen sich zweiwertig, d.h. mit einer negativen Überschußladung auf einem Gitterplatz ein. Diese Überschußladung wird durch Fehlstellen neutralisiert, die beim Einbau des Anions gebildet werden müssen. Bei hohen Temperaturen sind die Fremdanionen nicht mit anderen Fehlstellen assoziiert. Durch rasches Abschrecken von hoher Temperatur auf Zimmertemperatur mit anschließender Abkühlung auf eine Untersuchungstemperatur von etwa -180°C gelingt es, eine über die Gleichgewichtskonzentration hinausgehende Zahl von

* Diese Kennzeichnung ist nicht ganz eindeutig, da z.B. die Se-haltigen Kristalle an der langwelligen Seite der Absorptionsbande Andeutungen weiterer Banden erkennen lassen.

** Abweichend von der üblichen Bezeichnungsweise soll hier unter Gitterkonstante der kürzeste Abstand zweier Ionen im Kristall verstanden werden.

⁴ Siehe Fußnote 2. Dort weitere Literaturangaben über frühere Untersuchungen an den genannten Systemen.

⁵ SCHEIDLER, G.: Private Mitteilung.

⁶ MOLLWO, E.: Göttinger Nachr., Math.-phys. Kl. 1931, 97.

nicht assoziierten Fremdanionen auf diese Temperatur zu bringen. Die beobachtete Absorptionsbande in den so behandelten Kristallen wird den nicht assoziierten zweiwertigen Fremdanionen zugeordnet.

Auch das System AgBr (O)⁵ zeigt ein dem eingebauten S, Se, Te analoges Verhalten. Die Ausläuferabsorption in den von hoher Temperatur abgeschreckten Kristallen des Systems AgBr (O) weist neben der Verschiebung der Absorption ins Langwellige eine überlagerte Bande mit einem Maximum bei etwa 2,54 eV auf. Jedoch läßt sich das Verhalten des Mischsystems AgBr (O) schwer beurteilen. Einmal baut sich Sauerstoff nur mit großen Schwierigkeiten in AgBr ein. Zum anderen ist es überraschend, daß die Absorptionsbande im AgBr (O) nahezu mit der von S²⁻ in AgBr zusammenfällt. Das ist um so auffällender, wenn man bedenkt, daß die Ionen von Sauerstoff und Schwefel sich wesentlich unterscheiden. (Zum Beispiel ist die Elektronenaffinität von O²⁻ etwa -7 eV, von S²⁻ dagegen etwa -4 eV.)

3. Über die spektrale Lage der Absorptionsbanden

In der Tabelle 1 sind neben den Werten der Maxima der Absorptionsbanden für die einzelnen Mischkristalle außerdem die Verhältnisse $\frac{h\nu}{R}$ und $\frac{h\nu d^2}{R}$ eingetragen. Hierbei bedeuten:

$h\nu$ = absorbierte Energie im Maximum der Bande (eV),

d = Gitterkonstante* des Wirtsgitters bei Zimmertemperatur (Å).

R = Ionenradius des zweiwertigen Anions (Å).

Tabelle 1

System	$h\nu$ (eV) beob.	$\frac{h\nu}{R}$ ($\frac{\text{eV}}{\text{\AA}}$) (WYCKOFF)	$\frac{h\nu}{R}$ ($\frac{\text{eV}}{\text{\AA}}$) (GOLDSCHMIDT)	$\frac{h\nu d^2}{R}$ (eV Å) (WYCKOFF)	$h\nu$; (eV) ber.
AgCl (S)	2,72	1,49	1,56	11,42	2,72
AgCl (Se)	2,62	1,36	1,37	10,43	2,64
AgBr (O)	2,54	1,88	1,92	15,59	2,55
AgBr (S)	2,51	1,38	1,44	11,44	2,52
AgBr (Se)	2,42	1,25	1,27	10,36	2,45
AgBr (Te)	2,28	1,08	1,08	8,95	2,21
Ionenradien (Å)	O ²⁻	S ²⁻	Se ²⁻	Te ²⁻	
Nach WYCKOFF ⁷	1,35	1,82	1,93		2,12
Nach GOLDSCHMIDT ⁸	1,32	1,74	1,91		2,11

Gitterkonstante (Å): AgCl $d = 2,77$; AgBr $d = 2,88$

* Siehe Fußnote ** auf S. 205.

⁷ WYCKOFF, R. W. G.: Crystal Structure, New York-London 1948.

⁸ Vgl. LANDOLDT-BÖRNSTEIN: Tabellen, Bd. I, Teil 4. 1955.

Bei der Bildung von $\frac{h\nu}{R}$ und $\frac{h\nu d^2}{R}$ für das System AgBr (O) wurde von der Voraussetzung ausgegangen, daß der Bande in diesem System ein Zentrum entspricht, das analog aufgebaut ist wie in den anderen Mischsystemen. Trägt man die Werte von $\frac{h\nu}{R}$ und $\frac{h\nu d^2}{R}$ für die ein-

zelnen Mischsysteme über den zugehörigen Ionenradius auf, dann erhält man die in Fig. 1 und 2 dargestellten

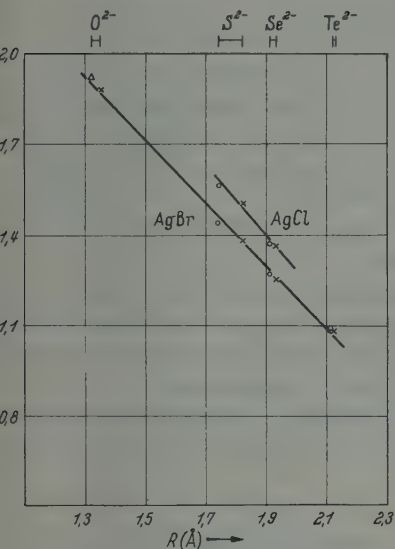


Fig. 1

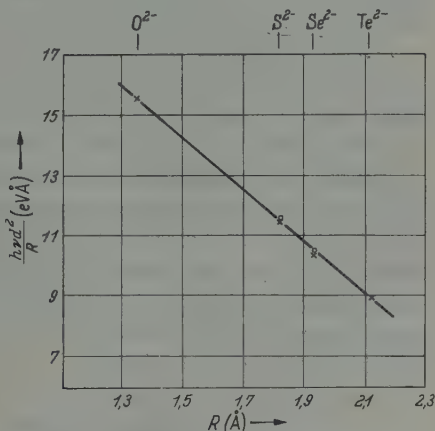


Fig. 2

Fig. 1. Zur Darstellung der Gl. (2). — x — Berechnet nach den Ionenradien von WYCKOFF; — o — berechnet nach den Ionenradien von GOLDSCHMIDT

Fig. 2. Zur Darstellung der Gl. (3). — x — AgBr-Mischsysteme; — o — AgCl-Mischsysteme

linearen Zusammenhänge. Es gelten also in der ersten Näherung in dem Bereich der vorgegebenen Ionenradien die Beziehungen

$$\frac{h\nu}{R} = A - BR \quad (2)$$

mit den Konstanten

$$A = 3,64 \frac{\text{eV}}{\text{\AA}}, \quad B = 1,18 \frac{\text{eV}}{\text{\AA}^2} \quad \text{für AgCl,}$$

$$A = 3,33 \frac{\text{eV}}{\text{\AA}}, \quad B = 1,07 \frac{\text{eV}}{\text{\AA}^2} \quad \text{für AgBr,}$$

und

$$\frac{h\nu d^2}{R} = a - bR \quad (3)$$

mit den Konstanten $a = 27,77 \text{ eV } \text{\AA}$, $b = 8,96 \text{ eV}$ für AgCl und AgBr.

Die Konstanten der Gl. (2) wurden aus den beobachteten Energiewerten und den Ionenradien von WYCKOFF nach einem Ausgleichsverfahren bestimmt. Die Tabelle 1 und die Fig. 1 zeigen die Werte noch einmal für die Ionenradien von GOLDSCHMIDT. Die Abweichungen gegenüber den Werten nach WYCKOFF sind gering, so daß der durch Gl. (2) beschriebene Zusammenhang zwischen $h\nu$ und R erhalten bleibt. Bei der Beurteilung der Konstanten für die AgCl-Mischkristalle muß beachtet werden, daß aus den vorliegenden zwei Meßpunkten nicht eindeutig auf den Zusammenhang der Gl. (2) geschlossen werden kann. Hier wurde in Analogie zum AgBr und wegen Gl. (3) der Zusammenhang der Gl. (2) auf die AgCl-Mischsysteme erweitert. Die Konstanten a und b der Gl. (3) wurden aus den Werten A und B der Gl. (2) durch Multiplikation mit d^2 und anschließender Bildung des arithmetischen Mittels der Werte für AgCl und AgBr bestimmt.

Durch die Multiplikation der Konstanten der Gl. (2) mit dem Quadrat der Gitterkonstante des entsprechenden Wirtsgitters gelingt es, die Beziehung in den Konstanten unabhängig vom AgCl und AgBr zu formulieren. In der Tabelle 1 sind in der letzten Spalte die mit den gemittelten Konstanten der Gl. (3) berechneten Absorptionsenergien eingetragen. Die Abweichungen von den beobachteten Werten sind, wie auch Fig. 2 zeigt, gering.

4. Folgerungen aus der Gl. (3)

1. Die Absorptionsbanden der Silberhalogenide mit zweiwertigem Fremdanionenzusatz lassen sich durch ein einziges Gesetz beschreiben. In die Beziehung gehen nur die Gitterkonstante des Wirtsgitters und der Ionenradius des eingebauten Fremdanions ein. Die auftretenden Konstanten können, da die Beziehung für alle sechs Mischsysteme gilt, weder vom Wirtsgitter noch vom Fremdanion abhängen. Sie müssen einzig, neben universellen Konstanten, durch den Störstellencharakter bestimmt sein, der für alle eingebauten Anionen gleich sein muß.

Es ist überraschend, daß in Gl. (3) explizit nicht die Elektronenaffinität und Ionisierungs- bzw. Anlagerungsenergie eingeht, wie man es etwa in Analogie zu der Formel von HILSCH und POHL⁹, die die Eigenabsorption der Alkalihalogenide beschreibt, erwarten würde.

2. Gl. (3) stellt eine Erweiterung der für die Farbzentren in Alkalihalogeniden gültigen Beziehung (1) von MOLLWO auf die Fremdanionenabsorption in Silberhalogeniden dar. Es gilt also

$$h\nu d^2 = F(R), \quad (4)$$

⁹ Vgl. z.B. MOTT u. GURNEY: *Electronic Processes in Ionic Crystals*, S. 95. Oxford 1948.

wobei $F(R)$ in der durch Gl. (2) gegebenen Näherung im Bereich der vorgegebenen Ionenradien quadratisch in R ist.

$$\left. \begin{aligned} F(R) &= aR - bR^2 \\ &= \frac{a^2}{4b} - b\left(R - \frac{a}{2b}\right)^2 \\ &= 21,51 - 8,96(R - 1,55)^2. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Fig. 3 zeigt diese quadratische Abhängigkeit der Absorptionsenergie im Bandenmaximum vom Radius des Fremdanions. Es ergeben sich für beide Halogenide Grenzenergien $h\nu_G$ bei einem Ionenradius $R_G = \frac{a}{2b}$, der dem Maximum der Parabel entspricht. Diese Grenzenergien liegen für

AgCl bei $h\nu_G = 2,81 \text{ eV}$,
 $R_G = 1,55 \text{ \AA}$,

AgBr bei $h\nu_G = 2,59 \text{ eV}$,
 $R_G = 1,55 \text{ \AA}$.

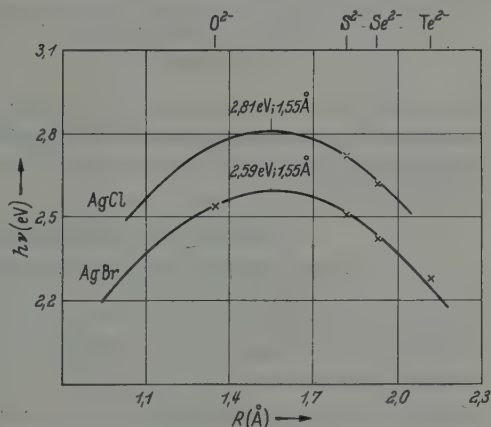


Fig. 3. Abhängigkeit der Energie im Absorptionsbandenmaximum vom Ionenradius des eingebauten Fremdanions nach Gl. (4).
 x Beobachtete Werte

Die Fig. 3 veranschaulicht auch die Tatsache, daß sich die Absorptionsbanden von AgBr (O) und AgBr (S) nur wenig unterscheiden, obwohl die Eigenschaften der Ionen wesentlich voneinander abweichen. Hier erscheint die nahezu gleiche energetische Lage der Absorptionsbanden als Folge, daß die Ionenradien der zweiwertigen Anionen von Sauerstoff und Schwefel um etwa den gleichen Betrag vom Radius R_G , der die Grenzenergie bestimmt, abweichen.

3. Die Beschreibung der Absorptionsbande im System AgBr (O) durch Gl. (3) zeigt, daß die Voraussetzung über ein zu den anderen Mischsystemen analoges Zentrum in AgBr (O) durchaus sinnvoll ist. Die Beziehung (3) bleibt auch ohne Kenntnis der Werte und Eigenschaften des Sauerstoff-Mischsystems erhalten. Unter Beachtung der oben erwähnten Vorstellungen über den Einbau von S^{2-} , Se^{2-} und Te^{2-} bedeutet dies, daß auch ein Teil der O^{2-} -Ionen auf einen Gitterplatz mit negativer Überschußladung eingebaut werden kann.

Herrn Professor Dr. O. STASIW danke ich herzlich für zahlreiche wertvolle Diskussionen. Herrn Dipl.-Phys. G. SCHEIDLER bin ich zu Dank verpflichtet für die freundliche Mitteilung der Ergebnisse der Untersuchungen am System AgBr(O) vor einer Veröffentlichung.

Aus dem Institut für Kristallphysik der Deutschen Akademie der Wissenschaften
zu Berlin

Zum Absorptionsspektrum von Störstellenelektronen in Ionengittern

Von

H.D. KOSWIG und O. STASIW

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 5. Juli 1957)

Es wird gezeigt, daß die Beziehung für die Absorption der Fremdanionen in Silberhalogeniden die Absorptionsbanden der Farbzentren in den Alkalihalogeniden mitbeschreibt. Daraus lassen sich einige Folgerungen auf die Natur der absorbierenden Störstellen ziehen.

1. Die Bindung des Überschußelektrons zweiwertiger Anionen in Silberhalogeniden

In der vorstehenden Arbeit¹ konnte gezeigt werden, daß in Silberhalogeniden die bei -180°C beobachteten Absorptionsbanden der zweiwertigen Fremdanionen O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} und Te^{2-} sich durch eine einfache empirische Beziehung beschreiben lassen. Es gilt*

$$h\nu d^2 = aR - bR^2. \quad (1)$$

Die in der Gl. (1) auftretenden Konstanten a und b sind in dieser Darstellung weder vom Wirtsgitter noch von den eingebauten Fremdanionen abhängig. Darüber hinaus ergibt sich, daß die Elektronenaffinitäten und Ionisierungsenergien explizit nicht in die Gleichung eingehen. An sich würde man zunächst für die Absorption der Fremdanionen in Silberhalogeniden eine ähnliche Formel erwarten, wie sie HILSCH und POHL² für die Eigenabsorption der Alkalihalogenide angegeben haben. In dieser Beziehung müßten Terme auftreten, die die Polarisierung des Gitters durch die geänderten Größen- und Ladungsverhältnisse der eingebauten Fremdanionen gegenüber den Wirtsgitteranionen beschreiben. Im Gegensatz dazu reichen aber allein die Gitterkonstante des Wirtsgitters und der Ionenradius des eingebauten Fremdanions aus, um die energetische Lage der Absorptionsbanden zu kennzeichnen.

* Die Größen sind entsprechend (I) bezeichnet.

¹ KOSWIG, H.D.: Vorstehende Arbeit, im folgenden als (I) zitiert.

² Vgl. MOTT u. GURNEY: *Electronic Processes in Ionic Crystals*, S. 95. Oxford 1948.

In der durch Gl. (1) gegebenen Darstellung der Absorptionsenergie im Maximum der Bande läßt sich auch kein unmittelbarer Zusammenhang zur makroskopischen Dielektrizitätskonstanten des Mediums nachweisen, in das die Fremdionen eingebaut sind. Würde die Dielektrizitätskonstante ϵ in den Konstanten a und b verborgen sein, dann wäre es schwer zu verstehen, warum für AgCl und AgBr diese Konstanten gleich sind (vgl. dazu auch Abschn. 3).

Wie schon in (I) erwähnt wurde, kann die Gl. (1) als eine Erweiterung der Beziehung von MOLLWO³ für die Absorption der Farbzentren der Alkalihalogenide auf die Absorption der zweiwertigen Anionen aufgefaßt werden. Für die Absorption der Fremdanionen gilt also

$$h\nu d^2 = F(R). \quad (2)$$

Die Konstante in der Beziehung von MOLLWO, $\nu d^2 = \text{const}$, wird durch den Einbau der Fremdanionen geändert und eine Funktion des Ionenradius des eingebauten Ions. Dabei kennzeichnet der Ionenradius die Raumbeanspruchung des Fremdions im Grundgitter.

Da die Konstanten a und b der Gl. (1) weder vom Fremdion noch vom Wirtsgitter abhängen, ergibt sich, daß sie nur durch den Charakter der Störstelle bestimmt sein müssen. Berücksichtigt man weiter, daß die Gl. (2) als eine Erweiterung der Mollwo-Beziehung aufgefaßt werden kann, dann bedeutet dies, daß die Bindung des Überschußelektrons des zweiwertigen Anions an die vom Fremdion besetzte Störstelle in gleicher Weise erfolgen würde wie die Bindung des Elektrons an die Halogenlücke. Ein derartiger Bindungszustand macht auch verständlich, warum in Gl. (1) keine weiteren Ionengrößen, wie z.B. die Elektronenaffinität, eingehen. Die Beziehung von MOLLWO müßte dann als ein Sonderfall in Gl. (1) enthalten sein.

2. Der Zusammenhang der Gl. (2) mit der Farbzentrenbeziehung von MOLLWO

In (I) wurde in der Fig. 3 gezeigt, daß der durch Gl. (2) dargestellte Zusammenhang zu einer Grenzenergie $h\nu_G$ führt. Es gilt

$$\left. \begin{aligned} h\nu d^2 &= \frac{a^2}{4b} - b\left(R - \frac{a}{2b}\right)^2 \\ &= 21,51 - 8,96(R - 1,55)^2, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

d.h., für einen bestimmten Radius $R_G = \frac{a}{2b}$ gibt es eine maximale Energie. Nur bis zu dieser Grenze, die in AgCl bei 2,81 eV, in AgBr bei 2,59 eV liegt, läßt sich die Absorptionsenergie im Bandenmaximum

³ MOLLWO, E.: Göttinger Nachr., Math.-phys. Kl. 1931, 97.

in Abhängigkeit von d und R darstellen. Für die Grenzenergie gilt also nach Gl. (3)

$$h\nu_G = \frac{21,51}{d^2} \quad (\text{eV}). \quad (4)$$

Vergleicht man diese Beziehung mit der von MOLLWO³ angegebenen

$$h\nu = \frac{20,65}{d^2} \quad (\text{eV}), \quad (5)$$

dann zeigen die Konstanten der beiden Gleichungen relativ geringe Abweichungen voneinander. Die Absorptionsbanden der Farbzentren in

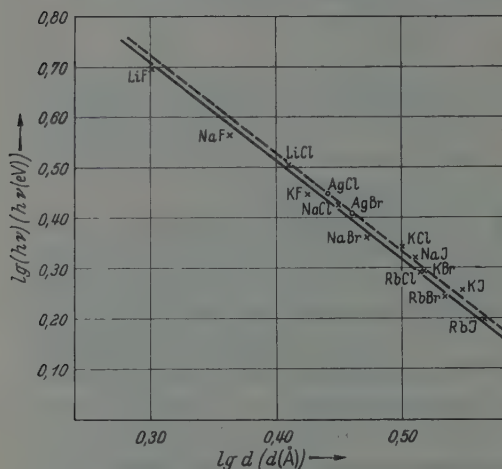


Fig. 1. Darstellung der Gl. (4) und (5). Gl. (4): gestrichelte Kurve; Gl. (5): ausgezogene Kurve; × beobachtete Absorptionsbanden der Farbzentren; ○ berechnete Grenzenergien für Ag-Halogenide

den Alkalihalogeniden lassen sich also in guter Näherung durch die gleiche Beziehung (1) bzw. (3) darstellen wie die Absorptionsbanden der zweiwertigen Anionen in den Silberhalogeniden, sofern der dem Maximum der Parabel entsprechende Ionenradius eingesetzt wird. Die Figur zeigt die nach Gl. (4) (gestrichelte Kurve) und Gl. (5) (ausgezogene Kurve) berechneten Maxima der Farbzentrenbande. Durch die Gl. (4) werden, wie die Figur zeigt, die beobachteten Werte im allgemeinen besser

dargestellt als durch die Gl. (5). Nur die Abweichungen in den Fluoriden sind größer. Das ist jedoch verständlich, da die Konstante der Gl. (5) berechnet wurde aus einer Mittelung aller beobachteten Farbzentrenbanden. Für AgCl und AgBr müßten die oben angegebenen Grenzenergien dem Maximum der Farbzentrenabsorption entsprechen. Experimentell konnte bisher jedoch die Absorption von Farbzentren in Silberhalogeniden nicht nachgewiesen werden*.

* *Anmerkung bei der Korrektur.* Eine genaue Betrachtung der Absorptionsmessungen an AgBr-Mischkristallen zeigt bei etwa 2,6 eV einen durchaus anormalen Verlauf der Absorption. Dieses Verhalten wird besonders bei den Se- und Tehaltigen Kristallen sichtbar, wo die Absorptionsbanden der Fremdanionen weiter von der Grenzenergie $h\nu_G$ entfernt liegen. Untersuchungen der Absorption im Bereich um 2,6 eV sind im Gange, da die Existenz von Farbzentren in AgBr durchaus wahrscheinlich ist.

Die Tatsache, daß durch die Gl. (2) auch die Farbzentrenbanden in den Alkalihalogeniden mitbestimmt sind, führt zu der schon ausgesprochenen Vermutung, daß die Gl. (2) einen allgemeineren Zusammenhang für die Bindung des Störstellenelektrons darstellt als die Beziehung von MOLLWO.

Es ist sicher kein Zufall, daß der Grenzwert $h\nu_G$ die Lage der Farbzentrenbande richtig wiedergibt, wenn dem in der Lücke eingefangenen Elektron ein fiktiver „Ionenradius“ $\frac{a}{2b}$ zugeordnet wird. Die Konstante $\frac{a^2}{4b}$ erscheint damit als eine durch die Störstelle bestimmte Größe. Weder die Eigenschaften der Wirtsgitter, wie z. B. Ag-Halogenide, Alkalihalogenide, noch die eingebauten zweiwertigen Fremdanionen können diese Konstante explizit beeinflussen. Jedoch kann aus der Konstanz von $\frac{a^2}{4b}$ nicht eindeutig auf die Konstanz des fiktiven „Ionenradius“ $\frac{a}{2b}$ geschlossen werden, der für die Silberhalogenide den Wert $1,55 \text{ \AA}$ hat.

Es besteht durchaus noch die Möglichkeit, daß die Konstanten a und b eine Gittereigenschaft enthalten. Jedoch müßte diese für die Halogenide eines bestimmten Metalls konstant sein, wie es z. B. bei den Silberhalogeniden der Fall ist. Außerdem muß die Bedingung gelten, daß sich stets

$$\frac{a^2}{4b} = \text{const}$$

ergibt. Das bedeutet, daß die Gittereigenschaft in der Konstanten a proportional der Wurzel aus der Gittereigenschaft, in b linear enthalten sein muß.

Von dem Gesichtspunkt eines fiktiven „Ionenradius“ für das Farbzentrum sollen die Abweichungen der Farbzentrenbanden der Fluoride von der Beziehung (4) betrachtet werden. Legt man näherungsweise den fiktiven Radius der Silberhalogenide zugrunde ($R_G = 1,55 \text{ \AA}$) und vergleicht mit dem Ionenradius des F^- (nach WYCKOFF $1,33 \text{ \AA}$), dann ergibt sich, daß der durch den Ausbau des F^- zur Verfügung gestellte Raum bei starrem Gitter nicht ausreicht, um das Elektron in einem Zustand zu binden, der einem fiktiven Radius von etwa $1,55 \text{ \AA}$ entspricht und die größte Bindungsenergie besitzt. Die dadurch entstehenden Abweichungen verschieben die Absorption der Farbzentren in den Fluoriden in den langwelligen Teil des Spektrums.

Vom theoretischen Standpunkt ist es natürlich interessant, warum in der Gl. (1) nur die Gitterkonstante und der Fremdanionenradius das Maximum der Absorptionsbande bestimmt. Die Konstante a in der Gl. (1) ist für die Bindung des Elektrons verantwortlich, während die Konstante b die lockernde Wirkung beschreibt. Diese lockernde Wirkung in der Störstellenbindung ist um so größer, je mehr der Ionenradius des eingebauten Fremddions vom fiktiven „Ionenradius“ $R_G = \frac{a}{2b}$ abweicht.

Bei O^{2-} und S^{2-} sind die Abweichungen gering. Die Energien des Bandenmaximums der Absorption in diesem Mischsystem liegen infolgedessen in der Nähe der Grenzenergie.

3. Zum Störstellenmodell des Farbzentrum

Wie schon in Abschnitt 1 erwähnt wurde, ist eine Beziehung der Konstanten a und b zur makroskopischen Dielektrizitätskonstanten nicht vorhanden. In diesem Zusammenhang sollen die Farbzentrenmodelle, wie sie etwa MOTT⁴, SIMPSON⁵ u. a. untersucht haben, betrachtet werden. Nach MOTT handelt es sich beim F -Zentrum um ein Elektron, das sich in einem durch die makroskopische Dielektrizitätskonstante des Mediums bestimmten Coulomb-Potential $\frac{e}{\kappa r}$ befindet. Zu einem solchen Potentialfeld gehören diskrete Energiezustände mit wasserstoffähnlichen Eigenfunktionen. In der Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + V(r) \Psi = E \Psi$$

wird mit dem Potential $V(r) = \frac{e}{\kappa r}$ gerechnet. Die in der Gleichung auftretende Elektronenmasse m wird durch die effektive Masse m^* ersetzt, um die Wechselwirkung des Elektrons mit dem periodischen Gitterpotential zu berücksichtigen. Aus der Schrödinger-Gleichung ergeben sich als Lösung die Energieterme

$$E_n = -\frac{m^* \cdot e^4}{\hbar^2 \cdot n^2} \cdot \frac{1}{2\hbar^2}. \quad (6)$$

Da in der Gl. (1) für die Absorption der zweiwertigen Fremdanionen die Farbzentrenbanden der Alkalihalogenide mit enthalten sind, entsteht die Frage, inwieweit das oben erwähnte Modell des Farbzentrum eine gute Näherung darstellt. Betrachtet man die Energiezustände des Elektrons im Potentialfeld $\frac{e}{\kappa r}$ nach Gl. (6), so hängen diese von der Dielektrizitätskonstanten des Mediums ab. Dementsprechend müßte eine Abhängigkeit auch in den Konstanten der Gl. (1) bzw. Gl. (3) erwartet werden. Ein solcher Zusammenhang läßt sich aber nicht nachweisen⁶. Die Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante könnte vielleicht in der effektiven Masse verborgen bleiben. Jedoch ist auch das schwer zu verstehen.

⁴ Siehe Fußnote 2 auf S. 210.

⁵ SIMPSON, J.H.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **197**, 269 (1949).

⁶ Vgl. W. SCHOTTKY, Anm. in W.E. REICHARDT, in Halbleiterprobleme II, S. 171. Braunschweig 1955.

Aus dem Isotopenlaboratorium der Kernreaktor Bau- und Betriebs-G.m.b.H.,
Göttingen

Der Aktivierungsquerschnitt des Thuliumisotop Tm^{170} und die Bestimmung der Intensität der nutzbaren Quanten

Von
HANS HOUTERMANS

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 29. Juni 1957)

Durch Messungen der Strahlung des Tm^{170} mit einem 4π -Zähler und einem NaJ-Szintillationspektrograph wurden bestimmt: Der Aktivierungsquerschnitt $\text{Tm}^{169}(n, \gamma) \text{Tm}^{170}$ für Reaktorneutronen zu 110 ± 10 barn [durch Vergleich mit $\text{Co}^{59}(n, \gamma) \text{Co}^{60}$], die relativen Intensitäten des 84 keV- γ - und des 52 keV-Yb-Röntgenquants zu $3,37 \pm 0,15\%$ bzw. $4,2 \pm 0,2\%$ und der K -Konversionskoeffizient des isomeren Übergangs des Yb^{170*} zu $1,34 \pm 0,07$. Außerdem wurden die von zylindrischen Quellen aus Tm_2O_3 emittierten Quantenspektren gemessen.

Das Thuliumisotop Tm^{170} hat in den letzten Jahren eine gewisse Bedeutung dadurch erlangt, daß es unter bestimmten Bedingungen an Stelle einer Röntgenröhre für die Herstellung von Röntgenaufnahmen, z.B. vom menschlichen Körper, verwendet werden kann. Tm^{170} ist das einzige in relativ großen Aktivitäten bequem herstellbare Isotop nicht zu geringer Halbwertszeit (125 Tage), das nach einem β -Zerfall nur einen einzigen isomeren Übergang kleinerer Energie (84,1 keV) hat. Fig. 1 zeigt das Zerfallsschema des Tm^{170} nach GRAHAM et al. [1]; der isomere Übergang ist stark konvertiert. Mit der 84 keV-Linie bzw. der 52 keV-Röntgenlinie des Yb bei Konversion steht ein Quantenemissionsspektrum zur Verfügung, das für medizinisch-diagnostische und für manche technische Zwecke besonders geeignet ist.

In dieser Arbeit soll nun über folgende Messungen am Tm^{170} berichtet werden:

1. Messung des Aktivierungsquerschnitts des Tm^{170} bei Bestrahlung mit Neutronen im Kernreaktor.

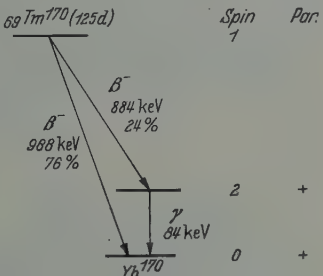


Fig. 1. Zerfallsschema des Tm^{170} nach GRAHAM et al.

2. Bestimmung der relativen Intensität der nutzbaren Quanten, also des 84 keV- γ -Quants und des 52 keV-Yb-Röntgenquants. Unter relativer Intensität soll hier der Prozentsatz der Zerfallsakte, bei dem die betreffende Strahlung auftritt, verstanden werden.

3. Bestimmung der Zahl und des Spektrums der Quanten, die von Quellen emittiert werden, die die praktisch verwendete Form kleiner Zylinder mit quadratischem Querschnitt haben. Hier spielen Selbstabsorption und Bremsstrahlung eine erhebliche Rolle, so daß die unter 2. erhaltenen Ergebnisse nicht anwendbar sind.

Messung des Aktivierungsquerschnitts

Je 100 mg Tm_2O_3 , Kobaltmetall-Pulver und Sc_2O_3 wurden in kleine Quarzampullen eingeschmolzen, alle in dieselbe Aluminiumhülse (\varnothing 2,2 cm, Höhe 6 cm) gesteckt und 4 Wochen lang im Kernreaktor in Harwell (England) mit Reaktorneutronen bestrahlt. Auf Ersuchen sandte Harwell Angaben über den Neutronenfluß während der Bestrahlung mit, und zwar für jede einzelne Woche die „pile factor hours“. Eine „pfh“ entspricht einer einstündigen Bestrahlung bei einem Neutronenfluß von 10^{11} Neutronen pro cm^2 und sec. In Anbetracht der relativ großen Halbwertszeiten von 125 Tagen, 5,25 Jahren bzw. 84 Tagen geht die zeitliche Verteilung einer einwöchigen Bestrahlung nicht sehr kritisch ein, und es wurde angenommen, daß der Neutronenfluß jeweils während der Bestrahlung von Dienstag 6⁰⁰ Uhr bis am folgenden Montag 6⁰⁰ Uhr konstant war. Für die schließlich erzeugte spezifische Aktivität S muß dann über die vier einzelnen Perioden summiert werden:

$$S = \frac{L \cdot w}{M} \cdot \sigma_{\text{act}} \left(1 - e^{-\frac{T}{\tau}} \right) \sum_{i=1}^4 F_i e^{-\frac{t_i}{\tau}} \quad (1)$$

L = Loschmidtsche Zahl

M = Molekulargewicht der bestrahlten Verbindung

w = Zahl der Atome des zu aktivierenden Elements pro Molekül

σ_{act} = Aktivierungsquerschnitt

τ = mittlere Lebensdauer des erzeugten Isotops

T = Dauer einer Bestrahlungsperiode

F_i = Neutronenfluß während der i -ten Periode

t_i = Zeit zwischen dem Ende der i -ten Periode und dem Zeitpunkt der Messung.

Nach Ermittlung von S kann also σ_{act} aus den oben erwähnten Daten bestimmt werden.

Die chemische Reinheit des verwendeten Tm_2O_3 soll nach den Angaben der Herstellerfirma Johnson, Matthey & Co., London, besser

als 99% sein; die radiochemische Reinheit wurde noch durch Verfolgung des zeitlichen Abfalls der Aktivität geprüft.

In Anbetracht der relativ hohen Maximalenergien der β -Spektren des Tm^{170} ist es nicht besonders schwierig, Präparate herzustellen, bei denen die Absorption der β -Teilchen im Präparat das Ergebnis einer β -Zählung nicht merklich verfälschen kann. Die Eichung wurde infolgedessen mit einem 4π -Zähler durchgeführt.

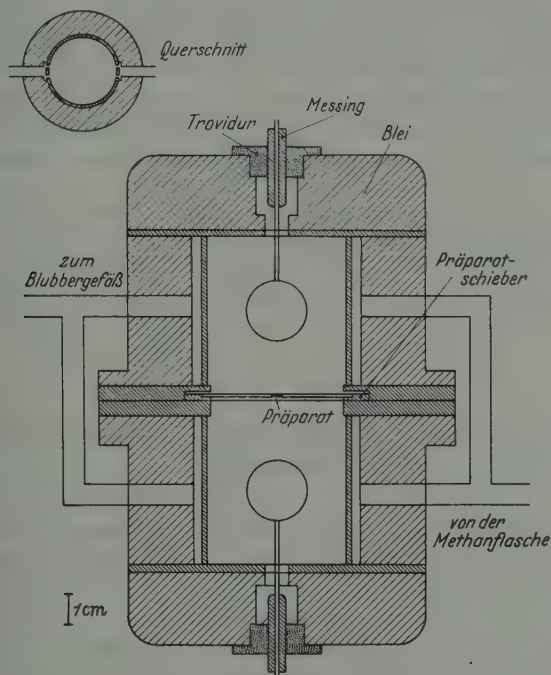


Fig. 2. 4π -Zähler für Methandurchfluß

Dieser Zähler bestand aus einer zylindrischen Bleibüchse, deren Wandstärke 2,5 cm betrug, so daß sich eine zusätzliche Bleiabschirmung erübrigte (Fig. 2). Der Innenraum war mit Messing ausgekleidet und wurde durch den Präparatschieber in die beiden Zählerhälften geteilt. Durch den Zähler strömte während des Betriebs Methan (techn.) aus einer Vorratsflasche. Die Auswechselung des Präparats erfolgte durch Herausziehen des leicht gefetteten Schiebers. Das Plateau lag zwischen 3700 und 4200 V bei einer Steigung von weniger als 0,5%/100 V. Die Zähldrähte waren Ringe aus 0,05 mm starkem Wolframdraht.

Zur Herstellung der Präparate wurde das Tm_2O_3 zunächst in konzentrierter Salzsäure gelöst und dann die Lösung mit Wasser verdünnt, dem zur Vermeidung der Adsorption an den Wänden Lanthanoxalat in

einer Konzentration von 1 mg/cm^3 beigegeben war. Als Präparatsträger diente eine mit Gold bedampfte Zelluloidfolie (etwa $20 \mu\text{g/cm}^2$), auf die 3 bis 4 mg der Lösung aufgetropft wurden. Die bei der Eintrocknung entstehenden Kristalle zeigten bei der Betrachtung im Mikroskop Durchmesser von 2 bis 3μ , so daß keine merkliche Selbstabsorption der β -Teilchen zu erwarten war. Der Fehler der Aktivitätsmessung wird auf $\pm 1,5\%$ geschätzt.

Für Co^{60} und Sc^{46} eignet sich der 4π -Zähler nicht, da einerseits die β -Maximalenergien mit 306 bzw. 360 keV relativ niedrig sind, andererseits aber auch die Herstellung von Präparaten mit kleinen Kristallgrößen sehr schwierig ist. Die Eichung erfolgte deshalb mit einer an anderer Stelle [2] beschriebenen β - γ -Koinzidenzanordnung, die, wie dort ausgeführt, eine Genauigkeit von $\pm 1\%$ ergeben sollte.

Tabelle 1. Schüttdichte ϱ , mittlere freie Weglänge l der Reaktorneutronen und Schwächungsfaktoren des Neutronenflusses für die bestrahlten Proben

Material	$\varrho/\text{g/cm}^3$	l_{mm}	f_i	f_K	f_a	\bar{f}
Sc_2O_3 . . .	2,6	20	0,89	0,965	0,945	0,93
Co . . .	6,0	4,6	0,63	0,865	0,81	0,74
Tm_2O_3 . . .	2,5	10,1	0,81	0,935	0,91	0,88

Die ohne weitere Korrekturen nach (1) ermittelten Werte für σ_{act} sind in Spalte 4 der Tabelle 2 eingetragen.

Da alle drei Elemente jedoch verhältnismäßig große Absorptionsquerschnitte für Reaktorneutronen haben, muß die Schwächung des Neutronenflusses im bestrahlten Material berücksichtigt werden. Die Abschätzung der mittleren Reichweite l der Neutronen erfolgte hier aus der gemessenen Dichte der gepulverten Materialien und den Werten für σ nach HUGHES et al. [3], die in Spalte 3 der Tabelle 1 eingetragen sind (Tabelle 1). Die Quarzröhrchen, in denen die Präparate eingeschmolzen waren, hatten einen Innendurchmesser von 3 mm, der also keineswegs vernachlässigbar klein gegen l ist.

Es sei ein Schwächungskoeffizient f definiert, der mit dem Neutronenfluß ohne Gegenwart absorbierender Materie multipliziert den Neutronenfluß an einer bestimmten Stelle in der zu aktivierenden Probe ergibt. Für \bar{f} , also den Mittelwert von f in der Probe, läßt sich eine untere Schranke f_i ermitteln, nämlich der Wert für einen Punkt auf der Achse eines unendlich langen Zylinders. Hier gilt:

$$f_i = \frac{1}{2} \int_0^\pi e^{-\frac{R}{l \cdot \sin \vartheta}} \sin \vartheta d\vartheta. \quad (2)$$

Leicht zu errechnen ist ferner f_K für einen Punkt auf der Oberfläche einer Kugel mit dem Radius R . \bar{f} muß jedenfalls zwischen f_i und f_K

liegen, da für einen länglichen Zylinder f an der Oberfläche sicher kleiner als für eine Kugel mit demselben Durchmesser ist. Es ist:

$$f_K = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \int_0^{\pi/2} e^{-\frac{2R \cos \vartheta}{l}} \cdot \sin \vartheta d\vartheta = \frac{1}{2} + \frac{l}{4R} \left(1 - e^{-\frac{2R}{l}}\right). \quad (3)$$

Aus f_i und f_K kann unter Berücksichtigung der endlichen Länge der Proben auch f_a für den Zylindermantel abgeschätzt werden. f_i wurde nach (2) durch graphische Integration ermittelt. Nun kann ein plausibler Verlauf von f als Funktion des Abstands von der Zylinderachse

Tabelle 2. Aktivierungsquerschnitte σ_{act} in barns von Sc^{46} , Co^{60} und Tm^{170} für Reaktorneutronen

Isotop	HUGHES [3]	Harwell-Katalog	Diese Arbeit		
			ohne Neutronenabsorption	Neutronenabsorption berücksichtigt	Neutronenfluß korrigiert
1	2	3	4	5	6
Sc^{46}	22 ± 2	22	22,2	$24,8 \pm 1$	21,8
Co^{60}	$36 \pm 1,5$	30	30,4	41 ± 3	36
Tm^{170} . . .	130 ± 30	130	110	125 ± 5	110 ± 10

konstruiert und \bar{f} durch Integration über den Zylinderquerschnitt bestimmt werden (Tabelle 1). Die gegenseitige Beeinflussung der Präparate kann vernachlässigt werden.

Spalte 5 der Tabelle 2 zeigt die so erhaltenen Werte für σ_{act} . Die obige Abschätzung hat natürlich eine merkliche Unsicherheit der Ergebnisse zur Folge, der durch entsprechende Fehlergrenzen Rechnung getragen werden muß.

Ein Vergleich mit den wohl zuverlässigsten Werten von HUGHES et al. zeigt, daß für Co^{60} und Sc^{46} die hier ermittelten Werte um einen Betrag größer sind, der außerhalb der Fehlergrenzen liegt. Dies ist sicherlich auf eine Ungenauigkeit der absoluten Angabe des Neutronenflusses zurückzuführen; dieser wurde ja auch nicht in unmittelbarer Nähe der Proben gemessen. Die Werte der Spalte 5 sind also nur als Relativwerte aufzufassen. Man nimmt zweckmäßig σ_{act} nach HUGHES et al. für Co^{60} , also den Wert mit den kleinsten Fehlergrenzen, als gültig an und bestimmt aus der gemessenen Aktivität des Co^{60} den Absolutwert des Neutronenflusses. Wie aus Spalte 6 der Tabelle 2 ersichtlich ist, ist dann auch für Sc^{46} die Übereinstimmung befriedigend. Für Tm^{170} folgt damit:

$$\sigma_{\text{act}} = (110 \pm 10) \text{ barns.}$$

Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem von HUGHES et al. überein, sollte aber genauer sein.

Bestimmung der relativen Intensitäten der 84 keV-Gamma- und der 52 keV-Röntgenstrahlung

Hierzu wurde die Methode des „festen Winkels“ gewählt:

Zwischen ein Präparat bekannter Aktivität und das Nachweisgerät wird eine geeignete Blende geschaltet, die einen leicht zu errechnenden Winkel ausblendet; aus Präparataktivität, Raumwinkel, Empfindlichkeit des Detektors und der Zählrate kann dann die relative Intensität errechnet werden.

Fig. 3 zeigt die verwendete Anordnung. Das Präparat bestand wieder aus einem auf einer Zelluloidfolie eingetrockneten Tropfen der Lösung des Tm_2O_3 in HCl . In etwa 1 cm Abstand vom Präparat wurde zur quantitativen Absorption der β -Strahlen ein Absorber aus 5 mm dickem Plexiglas geschaltet. Die bei der Abbremsung der β -Teilchen im Plexiglas entstehende Bremsstrahlung beeinflusst die Ergebnisse nicht merklich; ein Beweis hierfür lag darin, daß sich bei einer Verschiebung des Absorbers zwischen Präparat und Detektor die Zählrate nicht änderte, auch wenn nur alle Quanten mit nicht mehr als 120 keV gezählt wurden. Die den Raumwinkel definierende Blende war eine 3 mm dicke Bleifolie, in die ein kreisförmiges Loch eingeschnitten war. Lochdurchmesser von 20 und 25 mm wurden verwendet. Der Nachweis erfolgte mit einem zylindrischen NaJ(Tl) -Kristall (Harshaw Chemical Co.) von 1,5 Zoll Durchmesser und 1 Zoll Höhe und einem Multiplier EMI 6260. Zur Herabsetzung des Nulleffekts wurde der Kristall nach den Seiten hin mit 5 cm Blei abgeschirmt.

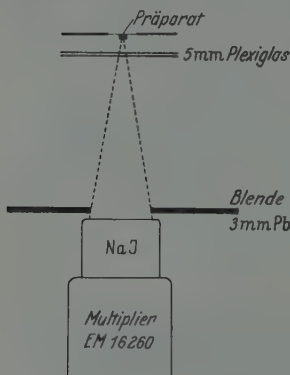


Fig. 3. Meßanordnung zur Bestimmung der Quantenemission des Tm^{170}

Die Aufnahme des Impulsspektrums erfolgte mit einem Differentialdiskriminator nach HIGINBOTHAM und CHASE [4]. Zur Kontrolle wurde stets noch der Integralwert gezählt. Da die Differenz dieser Werte zwischen 2 und 100 V Diskriminatorvorspannung gleich der Summe aller dazwischenliegenden Differentialzählungen sein muß, konnte so die effektive Kanalbreite genau bestimmt und das Spektrum normiert werden.

Fig. 4 zeigt ein solches Spektrum des Tm^{170} , das bei einem Durchmesser des Blendenlochs von 25 mm und einer Entfernung von 18,4 cm zwischen Präparat und Blendenvorderkante mit einer Kanalbreite von 2 V aufgenommen wurde. Der Buckel bei etwa 25 keV kommt dadurch zustande, daß die Jod-K-Strahlung den Kristall unabsorbiert verläßt,

also keine Lichtquanten mehr auslöst („escape line“). Der entsprechende Buckel für die γ -Linie ist durch die Röntgenlinie verdeckt. Die eingezeichnete Gestalt des experimentellen Spektrums der γ -Linie ist dadurch gewonnen, daß bei einem entsprechend stärkeren Präparat ein 0,83 mm starker Bleiabsorber zwischengeschaltet wurde. Hierdurch wird die γ -Strahlung auf etwa 10^{-1} , die Röntgenstrahlung aber auf $5 \cdot 10^{-4}$ herabgesetzt. Die Halbwertsbreite der 84 keV-Linie betrug 20%.

Nach hohen Energien geht das Spektrum langsamer gegen Null, als es einer Gauß-Verteilung entsprechen würde. Es liegt nahe, hierfür die

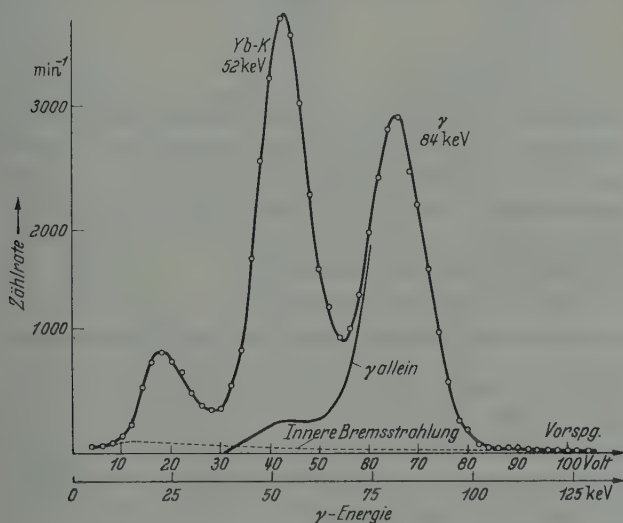


Fig. 4. Quantenspektrum des Tm^{170} im NaJ-Szintillationszähler

innere Bremsstrahlung verantwortlich zu machen, zumal beim Tm^{170} die relative Intensität der Quantenemission ziemlich klein ist. Zur Abschätzung wurden die Daten von BOEHM und WU [5] für Ra E ($E_{\beta \text{ max}} = 1,17 \text{ MeV}$) benutzt. Die hier beim Tm^{170} gemessene Intensität betrug das 1,5fache der dort angegebenen, während der Abfall nach hohen Energien hin (gemessen bis 300 keV) innerhalb der Meßgenauigkeit dem theoretischen, im wesentlichen durch $1/E$ gegebenen entsprach. Hieraus folgt auch, daß das Präparat keine merklichen γ -strahlenden Verunreinigungen enthielt. Danach kann mindestens der Hauptteil des Effekts auf innerer Bremsstrahlung beruhen. Ihr Spektrum wurde, wie in Fig. 6 eingezeichnet, unter Berücksichtigung der Absorption zwischen Präparat und Kristall für die kleineren Energien extrapoliert.

Nach Fig. 4 wurden nun den beiden Quantenarten durch graphische Integration Zählraten zugeordnet; die innere Bremsstrahlung wurde

hierbei in Abzug gebracht. Diese Zählraten wurden noch für die Absorption zwischen Präparat und Kristall korrigiert (etwa 2% bei 52 keV). Die so erhaltenen relativen Intensitäten sind zusammen mit den Werten anderer Autoren in Tabelle 3 eingetragen.

Tabelle 3. *Relative Intensitäten $W_{\beta 2}$ des 884 keV- β -Spektrums sowie W_γ und W_K des γ - bzw. Yb-K-Quants und K-Konversionskoeffizient α_K beim Zerfall des Tm^{170}*

	GRAHAM [1]	McGOWAN [6]	POHM [7]	LIDEN [8]	JAFFE [9]	Diese Arbeit
$W_{\beta 2}$ (%) .	$24,0 \pm 2,1$	—	22	—	—	—
W_γ (%) .	$3,1 \pm 0,3$	—	—	—	2,6	$3,37 \pm 0,15$
W_K (%) .	$4,9 \pm 0,5$	—	—	—	3,7	$4,2 \pm 0,2$
α_K	$1,6 \pm 0,15$	$1,5 \pm 0,2$	—	$1,56 \pm 0,15$	1,6	$1,34 \pm 0,08$

Die Messung von GRAHAM et al. [1] erfolgte ebenfalls nach der Methode des festen Winkels. Zur Absoluteichung der Präparate wurde jedoch von den Verff. diese Methode auch für die β -Strahlen benutzt, was zu erheblichen Fehlern führen kann.

Die Arbeit von JAFFE [9] war nur in Form eines Auszugs in den Nuclear Science Abstracts zugänglich.

Mit Hilfe der Fluoreszenzausbeute des Yb, die nach BURHOP [10] zu $\omega = 0,93$ angenommen wurde, ergibt sich der Konversionskoeffizient der K-Schale $\alpha_K = \frac{W_K}{W_\gamma \cdot \omega}$ für den 84 keV-Übergang. Der hier erhaltene Wert von 1,34 liegt etwas tiefer als die Werte der anderen Autoren, zum Teil außerhalb der angegebenen Fehlergrenzen.

Mit einer relativen Intensität für das energieärmere β -Spektrum von $W_{\beta 2} = 22\%$ (s. Tabelle 3) ergibt sich der Konversionskoeffizient des γ -Übergangs zu $\alpha = 5,5 \pm 0,3$.

Ferner ergibt sich nach der Darstellung der Dosisleistung als Funktion der Quantenenergie nach MARINELLI et al. [11] für die beim Zerfall des Tm^{170} auftretende Dosisleistung der 84 keV- und der 52 keV-Strahlung zusammen:

$$I_\gamma = 3,6 \cdot 10^{-3} \frac{m r}{h \cdot m C} \cdot m^2.$$

Selbstverständlich gilt dies nur, wenn weder Selbstabsorption noch Bremsstrahlung auftreten (s. nächster Abschnitt).

Die Quantenemission zylindrischer Tm^{170} -Quellen

Die praktisch verwendeten Tm^{170} -Präparate sind meist kleine Zylinder aus Tm_2O_3 -Pulver mit quadratischem Querschnitt. Um nun eine Orientierung über die Emission derartiger „dicker“ Tm^{170} -Quellen zu erhalten, wurden aus Tm_2O_3 -Pulver, dessen spezifische Aktivität durch die 4π -Messung bekannt war, zylindrische Quellen mit verschiedenen

Durchmessern hergestellt. Zu diesem Zweck wurde jeweils ein Plexiglasstab mit einer entsprechenden Bohrung (mit ebener unterer Abschlußfläche) versehen und eine solche Menge Pulver hineingefüllt, daß bei leichtem Druck durch einen von oben hineingeschobenen Plexiglasstempel ein annähernd quadratischer Querschnitt des durch das Pulver gebildeten Zylinders vorlag. Die genaue Pulvermenge wurde dann durch

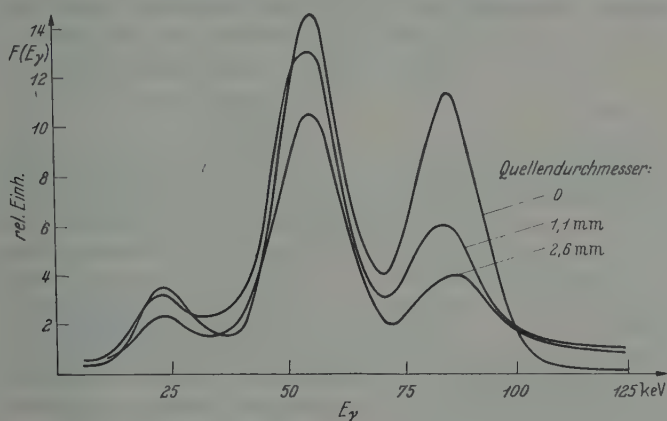


Fig. 5. Normierte Quantenspektren zylindrischer Tm^{170} O_8 -Quellen im NaJ-Szintillationszähler

Wägung bestimmt, der genaue Durchmesser der Bohrung durch Messung im Mikroskop.

Die Emission dieser Präparate wurde senkrecht zur Achse wie im vorigen Abschnitt mit dem unter einem bekannten Raumwinkel erscheinenden NaJ-Kristall und dem Differentialdiskriminator bestimmt. Spektren von Quellen mit 1,10 mm, 1,63 mm und 2,70 mm Durchmesser wurden ausgemessen. Die erhaltenen Spektren sind in Fig. 5 eingezeichnet; sie sind auf gleiche Zerfallsraten normiert. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die Spektren für 1,10 und 2,70 mm sowie für eine „dünne“ Quelle eingezeichnet; aus demselben Grund wurde auch auf die Wiedergabe der einzelnen Meßpunkte verzichtet, da hier die Meßgenauigkeit die gleiche wie in Fig. 6 war.

Die Höhe des 84 keV-Buckels nimmt mit wachsendem Durchmesser rasch ab, die des 52 keV-Buckels dagegen relativ langsam. Dies beruht darauf, daß bei der Absorption der 84 keV-Quanten und eventuell auch bei der Bremsung der β -Teilchen in erheblicher Zahl Elektronen aus der K-Schale der inaktiven Tm-Atome herausgeschlagen werden, so daß die Tm-K-Strahlung erzeugt wird. Da Tm-K- und Yb-K-Strahlung bei dem vorliegenden Auflösungsvermögen nicht getrennt werden, kompensiert dieser Effekt zunächst beinahe die Selbstabsorption der 52 keV-Strahlung. Daß auch die kontinuierliche Bremsstrahlung einen immer

größeren Beitrag liefert, ist aus dem immer langsamer werdenden Abfall des Spektrums nach hohen Energien hin ersichtlich.

Über ähnliche Messungen berichten LIDEN und STARFELT [9], die ein dünnes Präparat vorn und hinten mit verschiedenen Absorberkombinationen abdeckten und jeweils das Spektrum maßen. Sie benutzten hierzu einen würfelförmigen NaJ-Kristall mit 16 mm Kantenlänge, der ein wesentlich schlechteres Auflösungsvermögen als der in dieser Arbeit benutzte Kristall hatte. Auf die praktisch meist verwendeten zylindrischen Quellen lassen sich ihre Ergebnisse nur schwer übertragen.

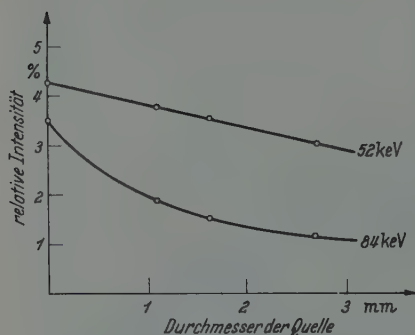


Fig. 6. Relative Intensitäten der von zylindrischen Tm_2O_3 -Quellen (Tm^{170}) emittierten Quanten mit Energien „um 51 keV“ und „um 84 keV“

Eine Zerlegung der Spektren, wie sie von den erwähnten Autoren versucht wurde, ist theoretisch nicht sonderlich interessant, für praktische Zwecke kaum nutzbringend und außerdem sehr schwierig. Man kann jedoch für Abschätzungen die Höhen der Maxima als Maß für die Emission von Quanten mit Energien „um 51 keV“ und „um 84 keV“ nehmen und erhält dann die in

Fig. 6 dargestellte Abhängigkeit. Die

prozentuale Zunahme (und schließliche Abnahme) der energiereichen kontinuierlichen Bremsstrahlung, deren Spektrum sich ebenfalls ändert, mit wachsender Präparatdicke kann nicht durch einen Parameter sinnvoll charakterisiert werden. Wenn das Präparat für radiographische Zwecke benutzt wird, sind die energieärmeren Quanten ohnehin für die Filmschwärzung am wirksamsten.

Literatur

- [1] GRAHAM, R. L., J. L. WOLFSON and R. E. BELL: *Canad. J. Phys.* **30**, 459 (1952). — [2] HOUTERMANS, H.: *Internat. Konferenz über Radioisotope in der wissenschaftlichen Forschung*, Paris 1957 (im Druck). — [3] HUGHES, D. H., and J. A. HARVEY: *Neutron Cross Sections*. New York: McGraw Hill 1955. — [4] Entnommen aus A. B. VAN RENNES: *Nucleonics* **10** (August 1952). — [5] BOEHM, F., and C. S. WU: *Phys. Rev.* **93**, 518 (1954). — [6] MCGOWAN, F. K.: *Phys. Rev.* **85**, 151 (1952). — [7] POHM, A. D., W. E. LEWIS, J. H. TALBOT and E. N. JENSEN: *Phys. Rev.* **95**, 1523 (1954). — [8] LIDEN, K., and N. STARFELT: *Ark. Fys.* **7**, 409 (1954). — [9] JAFFE, H.: UCRL-2537, 1954. — [10] BURHOP, E. H. S.: *The Auger Effect*. Cambridge: University Press 1952. — [11] MARI-NELLI, L. D., E. H. QUIMBY and G. J. HINE: *Amer. J. Roentgenol. Rad. Ther.* **59**, 260 (1948).

Aus dem Institut für Experimentelle und Angewandte Physik
der Universität Tübingen

Röntgen-Bildwandler-Mikroskopie

Von

LAN YU HUANG

Mit 23 Figuren im Text

(Eingegangen am 19. Juni 1957)

Die Röntgen-Mikrographie benutzt Photoschicht und Lichtmikroskop zur Sichtbarmachung des Röntgen-Kontaktbildes. Die Auflösung ist durch die Leistung des Lichtmikroskops begrenzt. Das neue, von G. MÖLLENSTEDT angegebene Verfahren verwendet eine 200 Å dicke, strukturlose Silberfolie und ein Elektronen-Immersionsobjektiv.

Das Objekt liegt auf der Ag-Folie und wird mit Röntgenstrahlen von etwa 30 kV Erregerspannung durchstrahlt. Mittels der langsamen Komponente der in der Absorberfolie ausgelösten Elektronen (Sekundär-Elektronen der Photoelektronen) wird das Röntgen-Kontaktbild unter Verwendung eines 50 kV-Immersionsobjektives in ein 400fach vergrößertes Elektronenbild umgewandelt. Zur Intensitätssteigerung dient eine auf die Rückseite der Bildwandler-Folie aufgedampfte KCl-Schicht von 500 Å Dicke (STERNGLASS).

Die Bilder zeigen auch bei biologischen Objekten hohen Kontrast, da vorwiegend der weiche Anteil des Röntgen-Bremsspektrum (Effektivwellenlänge $\lambda_{\text{eff}} = 5 \text{ Å}$) entsprechend einer Spannung von 3 kV die Auslösung der Elektronen in der Bildwandler-Folie bewirkt. Die bisher erreichte Auflösungsgrenze beträgt bereits 2500 Å, während die theoretisch vorherzusagende Auflösung bei optimaler Gestaltung des Immersionsobjektives in der Nähe von 300 Å liegt.

I. Einleitung und Problemstellung

Die Röntgenmikroskopie bietet, auf Grund der großen Durchdringungsfähigkeit der Röntgenstrahlen, gegenüber der Licht- und Elektronenmikroskopie den Vorteil, daß die Durchstrahlung von dicken und licht- und elektronenundurchsichtigen Objekten möglich wird. Ferner erreicht sie infolge der kürzeren Wellenlängen eine bessere Auflösung als die Lichtmikroskopie.

Über bisherige Verfahren zur Erzeugung von Röntgenbildern (Reflexions- und Projektions-Mikroskopie und Mikroradiographie) sind in den letzten Jahren viele Veröffentlichungen erschienen. Eine gute Übersicht mit erschöpfenden Literaturzitaten findet man in dem Artikel von W.C. NIXON in der Zeitschrift Research¹. Ein internationales Symposium über Röntgen-Mikroskopie und Mikroradiographie, das erste seiner Art, fand im August 1956 in Cambridge (England) statt. Ein Bericht darüber wird demnächst in Buchform erscheinen. Eine erste kurze

¹ NIXON, W.C.: Research **8**, 473 (1955).

Mitteilung über das hier behandelte neue Verfahren zur Bilderzeugung² mittels Röntgenstrahlen ist in diesem Buch und auf dem Internationalen Kongreß gegeben worden.

Die neue Bilderzeugungsmethode prüft, ob es möglich ist, die in der Röntgenmikrographie benutzte Photoschicht durch eine weniger als 1000 Å dicke, völlig strukturlose Folie zu ersetzen und mittels der durch

die Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen unter Verwendung elektronenoptischer Abbildungselemente das Röntgenbild in ein vergrößertes Elektronenbild umzuwandeln.

Da das Röntgenbild aus der Röntgenbremsstrahlung besteht, sind Photoelektronen der verschiedensten Geschwindigkeiten zu erwarten. Es ist aber heute noch nicht möglich, mit diesen Photoelektronen Bilder zu erzeugen, da elektronenoptische Apochromaten noch nicht realisierbar sind. Es ist jedoch klar, daß die in der Folie erzeugten Photoelektronen bei dem Austritt aus der Oberfläche Sekundärelektronen mit sich reißen. Die Energie dieser Sekundärelektronen ist sehr klein, so

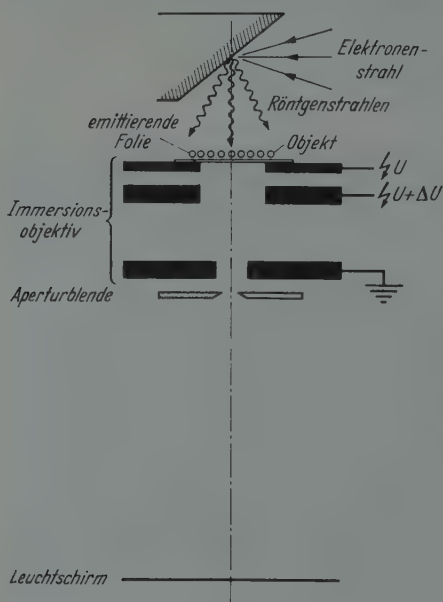


Fig. 1. Das Prinzip des neuen Verfahrens

daß sie, um Bilder damit zu erzeugen, beschleunigt werden müssen. Das läßt sich mit dem elektronenoptischen Immersionsobjektiv erreichen.

Diese Art von Röntgenbildwandler ist im wesentlichen ein Elektronen-Emissions-Mikroskop, wobei die Emission durch Röntgenstrahlen ausgelöst wird. Das Verfahren ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Eine punktförmige Röntgenquelle erzeugt auf der dünnen Emissionsfolie ein Röntgenbild von dem unmittelbar auf der Folie liegenden Objekt. Von der Rückseite der Folie werden je nach Helligkeit eines Röntgenbildpunktes mehr oder weniger Elektronen von diesem Punkt ausgelöst. Diese Elektronen sind zum größten Teil langsam (s. Kap. VI). Mit Hilfe des elektrostatischen Immersionsobjektivs werden sie auf die Bildebene fokussiert, in der sich ein Leuchtschirm oder eine photographische Platte befindet.

² MÖLLENSTEDT, G., u. L. Y. HUANG: Symposium on X-ray Microscopy and Microradiography, Cambridge (England), August 16—21, 1956.

II. Zur Optik des Immersionsobjektives

Das zuerst von E. BRÜCHE und H. JOHANNSON³ benutzte elektrostatische Immersionsobjektiv dient zur Abbildung einer elektronenemittierenden Oberfläche, die man auf negative Hochspannung legt und deshalb auch die Kathode des Systems nennt. Die Spannung zwischen der auf Erdpotential befindlichen Anode und der Kathode dient zur Beschleunigung der Elektronen. Zwischen der Kathode und der Anode befindet sich die Steuerelektrode, deren Potentialunterschied ΔV zur Kathode klein sein soll und deren Funktion es ist, den Elektronenstrahl auf die Bildebene zu fokussieren. Die Lage der Bildebene ist von den Dimensionen der Elektroden, ihren Abständen zueinander sowie von den an ihnen angelegten Spannungen abhängig. Bei festgelegter Bildebene kann man das Bild während des Betriebes durch Änderung von a , des Abstandes Kathode—Steuerelektrode (Fig. 2), oder der Steuerspannung ΔV scharfstellen. Aus Gründen

der Einfachheit wurde in

unserem Fall der Abstand a festgehalten. Die Scharfstellung erfolgte allein durch Änderung der Steuerspannung. Der nötige Betrag von ΔV um scharfzustellen, ist hauptsächlich eine Funktion von a und von R_1 , dem Abstand der Steuerelektrode von der Bohrung in der Steuerelektrode. Die Werte von a und R_1 werden so gewählt, daß ΔV ein Minimum wird; dies bedeutet Steuerelektrodenpotential etwa gleich Kathodenpotential.

Die benötigte Scharfstellspannung kann man dann Anodenbatterien mit Hilfe einer Potentiometerschaltung entnehmen. Das elektrische Schaltbild ist der Fig. 2 zu entnehmen.

Elektronen, die mit der Energie Null aus Punkten des abgebildeten Bereiches der Kathodenoberfläche emittiert werden, kreuzen die optische Achse in erster Näherung in einem Punkt. Dieser Überkreuzungspunkt ist der Brennpunkt der Linse. Da jedoch die Elektronen die Kathodenfläche mit endlichen Anfangsenergien verlassen, formen Elektronen aus einem Punkt der Kathode ein Bündel mit endlicher Öffnung.

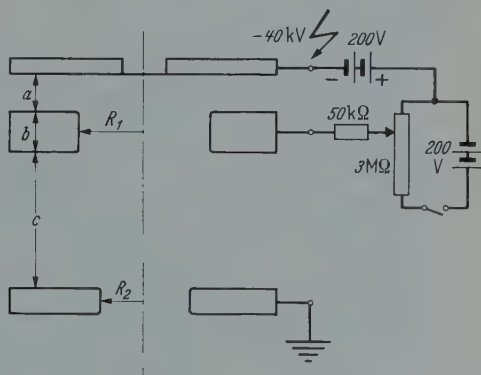


Fig. 2. Elektroden-Anordnung des elektrostatischen Immersionsobjektives

³ BRÜCHE, E., u. H. JOHANNSON: Naturwiss. 20, 353 (1932).

Der „Überkreuzungspunkt“ hat dann eine gewisse Ausdehnung (s. Fig. 3). Es entsteht ein Brennfleck von der Form einer runden Scheibe, deren Mitte von Elektronen durchsetzt wird, die vorwiegend mit kleinen Energien senkrecht zur Kathodenoberfläche emittiert wurden und deren Rand von Elektronen getroffen wird, die mit hohen Energien und parallel zur Kathodenoberfläche emittiert wurden.

Eine an diesem Punkt eingesetzte Aperturblende dient dazu, die Öffnung des Strahles zu beschneiden und die schnellen Elektronen teilweise herauszublenzen. Es ist also eine Verminderung des Öffnungsfehlers sowie des chromatischen Fehlers zu erwarten. Den Vorschlag zur Verbesserung der Auflösung für das Immersionsobjekt durch Blenden machte H. BOERSCH⁴. Er begründete die Verbesserung mit der Verminderung des Öffnungsfehlers. Der Monochromatisierungseffekt der Blende wurde nicht diskutiert. Messungen der Energieverteilung der Elektronen (s. Kap. VI) bei verschieden großen Aperturblenden zeigen, daß auch dieser Effekt eine Rolle spielt.

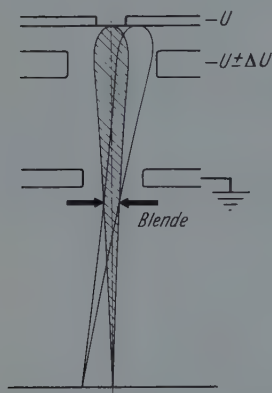


Fig. 3. Strahlengang der Elektronen in einem Immersionsobjektiv mit Aperturblende in der Brennebene. (Abstand bis zur Bildebene stark verkürzt gezeichnet)

Eine falsche Stellung der Blende, entweder oberhalb oder unterhalb des Überkreuzungspunktes, würde nicht den erwünschten Teil des Strahles abblenden und außerdem das Gesichtsfeld beschneiden. In der Praxis ist die Blende im feldfreien Raum unterhalb der Anode anzubringen. Die Elektroden mußten deshalb so dimensioniert werden, daß einmal ΔV möglichst klein wird und zum anderen der Brennpunkt sich unterhalb der Anode befindet. Für den Bau unseres Immersionsobjektives dienten unsere bisherigen Erfahrungen mit Objektiven für Oberflächenabbildungen und die Kurven von A. SEPTIER⁵.

Die endgültigen Daten der Linse betragen: $a = 0,8$ mm; $b = 0,6$ mm; $c = 2,5$ mm; $2R_1 = 2,5$ mm; $2R_2 = 1,0$ mm. Als Steuerelektrodenversorgung erwiesen sich 200 V als ausreichend (Fig. 2). Die Dicke der Anode beträgt 0,2 mm. Der Brennpunkt befindet sich 0,1 mm darunter. Bei diesem geringen Abstand sitzt die Aperturblende noch im Feld, so daß sie wie eine schwache Linse wirkt. Eine seitliche Bewegung der Blende verursacht eine kleine Verschiebung des Bildes, die aber nicht ins Gewicht fällt. Störend ist jedoch der Astigmatismus, der auftritt, wenn

⁴ BOERSCH, H.: Z. techn. Phys. **23**, 129 (1942).

⁵ SEPTIER, A.: Ann. Radioélectr. **1**, No. 38 (1954).

die Blende nicht ganz rund ist oder wenn sie nicht genau zentriert ist. Im Betrieb stellt man die Blende auf maximale Bildhelligkeit ein. In diesem Fall befindet sie sich schon nahe der Mitte. Nach Scharfstellung des Bildes wird noch eine Feinjustierung auf die beste Bildqualität vorgenommen.

Fig. 4 zeigt einen Schnitt durch das Immersionsobjektiv. *K* ist die Kathode oder in unserem Fall die Folien-Elektrode. Die Bildwandlerfolie ist über eine 1 mm-Bohrung in einem Trägerscheibchen von 5 mm

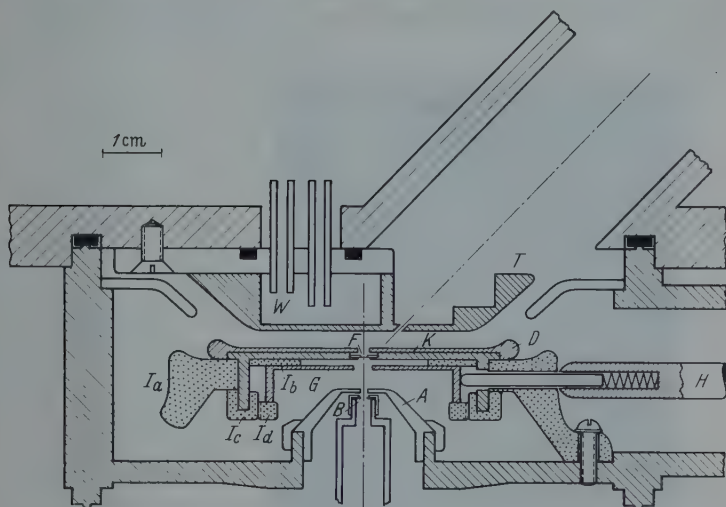


Fig. 4. Schnitt durch das Immersionsobjekt mit der Antikathode der Röntgenröhre I. *K* Kathode, = Folien-elektrode, *F* Bildwandlerfolie, *D* Deckel, *G* Steuerelektrode, *H* Hochspannungszuführung, *A* Anode, *B* Aperturb-
blende, *Ia* Porzellanisolator, *Ib* Isolierscheibe, *Ic* = *Id* Schraubringe aus Isoliermaterial, *T* Antikathode,
W Kammer für Wasserkühlung

gespannt, welches in eine Senkung in der Mitte der Elektrode hineinpaßt. Ein Deckel *D* mit polierter Oberfläche hält das Scheibchen an seinem Platz. *G* ist die Steuerelektrode und *H* ihre Hochspannungszuführung. Ferner ist eine zweite Hochspannungszuführung für die Folienelektrode vorhanden. Sie ist unter einem anderen Winkel angebracht und deshalb hier nicht gezeigt (s. aber Fig. 5). *A* ist die Anode und *B* die Aperturb-
blende. Während der Porzellanisolator *Ia* die Folienelektrode trägt, legt *Ib*, eine dünne Isolierscheibe, den nötigen Abstand zwischen Folie und Steuerelektrode fest. *Ic* und *Id* sind aus dem Kunststoff-Isoliermaterial Vinidur bestehende Schraubringe. *Ic* dient zur Halterung der Folien-
elektrode an den Porzellanisolator. *Id* drückt die Gitterelektrode fest gegen *Ib*.

Die Elektroden bestehen aus kohlenstoffarmem und nichtrostendem V2A-Stahl. Alle unter hohem elektrischem Feld stehenden Oberflächen

sind hochglanzpoliert. Die Bohrungen der Elektroden werden auf 0,01 mm gegeneinander unter einem Mikroskop zentriert.

Die Vergrößerung M des Objektives ist gegeben durch $M = D/f$, wo f = Brennweite und D = Abstand Brennpunkt—Leuchtschirm ist.

Die Brennweite unseres Objektives beträgt etwa 7 mm. Für höhere Vergrößerungen wird zusätzlich eine elektrostatische Projektivlinse eingesetzt. Die Hochspannung für die Linsen liefert eine Hochfrequenzkaskade von dem Typ HA 60 der Firma Carl Zeiss (Oberkochen).

Fig. 5 gibt eine Gesamtansicht des Röntgenmikroskops wieder.

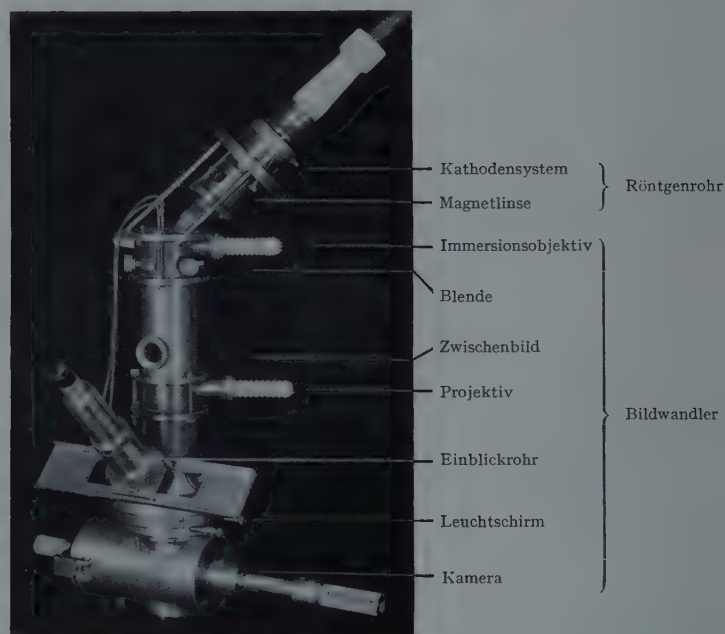


Fig. 5. Versuchsstand zur Aufnahme von röntgenmikroskopischen Bildern (Bezeichnungen an der Fig.).

III. Röntgenquellen

Bei den Untersuchungen wurden zwei verschiedene Röntgenquellen verwendet. Die erste war so konstruiert, daß die Röntgenintensität am Ort des Objekts möglichst hoch war, d.h. der Abstand zwischen Quelle und Folie war möglichst klein gehalten. Die zweite Quelle, ein Feinfokusrohr nach W. EHRENBURG und W.E. SPEAR^{6,7} wurde gebaut, um eine bessere Auflösung für dickere Objekte zu erreichen.

⁶ EHRENBURG, W., u. W.E. SPEAR: Proc. Phys. Soc. Lond. B **64**, 67 (1951).

⁷ SPEAR, W.E.: Proc. Phys. Soc. Lond. B **64**, 233 (1951).

1. Röntgenrohr I

a) **Konstruktion.** Die Bildwandlerfolie liegt auf einer Hochspannung von -40 kV. Die Antikathode des Röntgenrohrs dagegen befindet sich auf Erdpotential, um Komplikationen für die Wasserkühlung und Hochspannungsquelle zu vermeiden. Der Mindestabstand zwischen Folienelektrode und Antikathode ist deshalb durch die Durchbruchfeldstärke gegeben. Nach unseren Erfahrungen können zwei plane Elektroden, die 40 kV Potentialunterschied ohne Durchschlag halten sollen, bis auf 3 mm Abstand angenähert werden. Um eine plane Antikathode so dicht über der Folienelektrode aufzustellen, wurde die in Fig. 6 skizzierte Anordnung benutzt.

Der Elektronenstrahl tritt unter 45° von oben her durch ein Loch L in der Antikathode T in den Raum zwischen Antikathode und Folienelektrode K . Hier herrscht ein fast homogenes elektrisches Feld, welches die Elektronen in einer parabolischen Bahn wieder nach oben auf die Mitte der Antikathode lenkt. Die Elektronenbahn und die durch das homogene Feld hervorgerufene Aberration des Elektronenstrahls lassen sich leicht berechnen.

Die Verbreiterung des Brennflecks durch die endliche Winkelöffnung des Elektronenstrahls hat für $\varphi = 45^\circ$ ein Minimum, da für diesen Winkel die horizontale Reichweite x ein Maximum erreicht und $dx/d\varphi = 0$ ist.

Das Elektronenstrahl-Erzeugungs-System des Röntgenrohrs ist ein normales, kippbares und verschiebbares Kathodensystem mit Wolfram-Glühfaden, Wehnelt-Zylinder und Anode. Ein magnetischer Kondensor bildet den Überkreuzungspunkt vor dem Wehnelt-Zylinder im Maßstab 1:1 auf die Antikathode ab. In der Nähe des Loches L wird auf der oberen Seite eine dünne Schicht von Leuchtstoff aufgebracht, damit man durch ein Fenster den Strahl zum Zweck der Zentrierung und Fokussierung beobachten kann. Zur Zentrierung wird das Kathodensystem so lange gekippt bzw. verschoben, bis der Strahl auf die optische Achse der Magnetlinse fällt. Dann werden Linse und Kathode als eine Einheit verschoben, bis der Brennfleck durch das Loch in der Antikathode fällt.

Der Schnitt (Fig. 4) zeigt die Antikathode T mit der Kammer für die Wasserkühlung W . In Fig. 5 ist auch das Kathodensystem und die

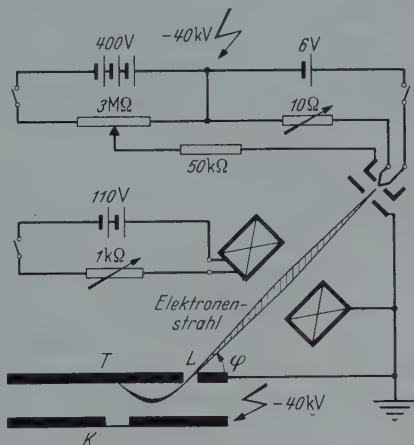


Fig. 6. Schematische Darstellung der Röntgenröhre I

Magnetlinse zu sehen. Die von dem Immersionsobjektiv unabhängige Hochspannungsquelle, ein vom 220 V Netz gespeister Transformator mit Gleichrichter und Glättungskondensator, ist nicht in der Aufnahme enthalten.

b) Leistung der Röntgenquelle I. Mit der oben beschriebenen Anordnung konnte unter normalen Betriebsbedingungen (40 kV, 0,5 mA) der Elektronen-Brennfleck auf der Antikathode nicht kleiner als 0,3 bis 0,4 mm gemacht werden. Er war bei höheren Strömen sogar noch größer. Die unerwünschte Größe des Brennfleckes war nicht eine Folge der Aberration des homogenen elektrischen Feldes, sondern sie war im wesentlichen auf die Eigenschaften des Strahlerzeugungssystems und des Kondensors zurückzuführen. Diese beiden Teile waren von anderen Experimenten her bereits vorhanden. Für die Herstellung einer feinen Sonde waren sie nicht sehr geeignet, denn der Abstand zwischen Kondensor und Antikathode konnte nicht genügend klein gemacht werden. Außerdem war die Kondensorlinse zu schwach und astigmatisch. Infolge der kurzen Entfernung der Quelle von der Folie war jedoch die Röntgenintensität recht groß, so daß sie trotz des großen Brennfleckes für dünne Objekte gut verwendet werden konnte. Dieses Rohr wurde außerdem für Versuche benutzt, bei denen die Auflösung keine Rolle spielte.

Wie bei allen Schattenprojektionen verursacht auch hier die endliche Ausdehnung des Röntgenbrennfleckes eine geometrische Unschärfe des Schattenbildes. Die Unschärfe beträgt

$$d = D \cdot h/H. \quad (1)$$

Dabei ist D = Durchmesser der Quelle; H = Abstand der Quelle vom Objektpunkt; h = Abstand des Schattenbildes vom Objektpunkt. Bei eng auf der Folie liegendem Objekt bedeutet h die Höhe des Objektes (s. Fig. 7).



Fig. 7. Von einer ausgedehnten Quelle verursachte geometrische Unschärfe eines Bildpunktes

Um die Auflösungsgrenze von 3000 Å des Immersionsobjektives (s. Kap. VII) zu realisieren, darf d diesen Wert nicht überschreiten. Das bedeutet, daß h nicht größer als 4μ sein darf. Die Parallelstellung der Folie zur Antikathodenfläche bietet gegenüber anderen Stellungen den Vorteil der geringeren Absorption der Röntgenstrahlen in dem Antikathodenmaterial.

c) Ionenentstehung vor der Antikathode. Ein störender Nebeneffekt beim Betrieb dieser Röntgenquelle I ist die Ionenerzeugung durch den Elektronenstrahl im Raum zwischen Antikathode und Folienelektrode. Es wurde zu Beginn der Experimente bemerkt, daß bei einer bestimmten Strahlenstellung das Bild plötzlich wesentlich heller wurde. Da die Röntgenstrahlen innerhalb eines weiten Winkelbereichs mit gleicher

Intensität emittiert werden, durfte die Helligkeit des Bildes nicht in so kritischer Weise von der Lage des Brennflecks abhängig sein. Da außerdem die Folie auf einem höheren Potential als die Elektronenquelle des Röntgenrohrs lag, konnten auch Streuelekttronen nicht die Ursache sein. Die einzige Erklärung hierfür liegt in den entlang des Elektronenstrahls erzeugten Ionen, die zu der negativen Folienelektrode beschleunigt werden. Dies wurde auch durch die auf die Folienelektrode niedergeschlagene Fremdschicht bestätigt, welche die Projektion der Elektronenbahn auf die Folienelektrode aufzeichnete.

Für die Auslösung so vieler Ionen können mehrere Gründe angeführt werden. Der Elektronenstrahl ist sehr intensiv (0,5 bis 1,0 mA), das Vakuum wird in der Nähe der Antikathode durch Gasausbrüche verschlechtert. Ferner ist der Ionisierungsquerschnitt der Elektronen am Scheitel ihrer parabolischen Bahn, wo ihre kinetische Energie nur noch 20 kV beträgt, relativ groß.

Es ist bekannt, daß beim Auftreffen dieser Ionen auf Folien von mehreren tausend Angström Dicke Elektronen auf der Rückseite ausgelöst werden. Zum Beispiel benutzte W. HUBIG⁸ dieses Phänomen für einen Ionenbildwandler.

Die längs der schmalen Elektronenbahn erzeugten Ionen fallen von ihrem Entstehungsort senkrecht auf die Folienelektrode. Ihre Auftreffpunkte sind also auf die Nähe der Bahnprojektion beschränkt. Deshalb ist es leicht möglich, durch Verschieben des Elektronenbündels zu verhindern, daß diese Ionen auf die Bildwandlerfolie auftreffen.

2. Röntgenrohr II

a) Konstruktion. Um auch relativ dicke oder nicht flach auf der Folie liegende Objekte scharf abbilden zu können, wurde eine Feinfokus-Röntgenröhre nach W. EHRENBURG und W. E. SPEAR⁶ gebaut. Die schematische Darstellung einer solchen Röhre in Fig. 8 ist der oben zitierten Arbeit entnommen. Es bedeuten: F = Haarnadelkathode aus 0,2 mm Wolfram-Draht; C und G = Wehnelt-Zylinder; E = Mantel, welcher elektrisch mit dem Wehnelt-Zylinder verbunden ist; A = Antikathode. Die Maße sind in cm angegeben. Die elektrische Schaltung ist die gleiche wie bei Röhre I.

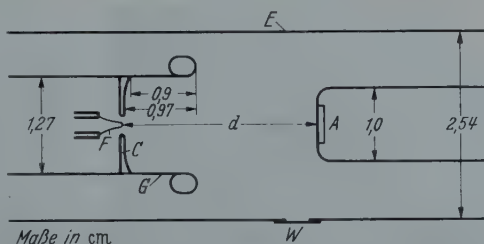


Fig. 8. Schematische Darstellung des Feinfokus-Röntgenrohrs nach EHRENBURG und SPEAR. Die Maße sind in cm angegeben. F Haarnadelkathode, $C = G$ Wehnelt-Zylinder, E Mantel, A Antikathode, W Fenster für Röntgenstrahlen

⁸ HUBIG, W.: Inaug.-Diss. der Universität Tübingen 1956.

Durch Ändern des Abstandes d läßt sich der Überkreuzungspunkt des Strahles auf die Antikathodenfläche einstellen. Dieser Brennfleck hat einen Durchmesser von $40\ \mu$. Durch das Fenster W gesehen ist er aber, wegen des flachen Winkels zur Fläche, $40\ \mu$ lang und $4\ \mu$ breit.

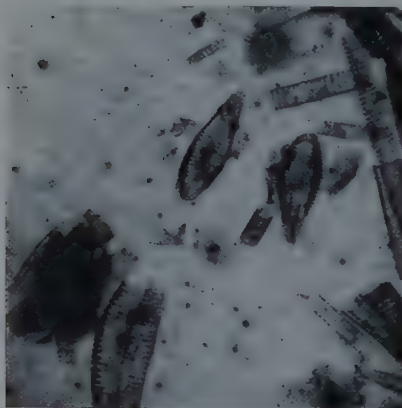
b) Leistung der Röntgenquelle II. Um Konstruktionsschwierigkeiten zu vermeiden, konnte der Abstand Quelle—Folie nicht unter 20 mm verringert werden. Dabei ist die geometrische Unschärfe [Gl. (1)] bei 0,1 mm Objektdicke nur 2500 Å. Diese Röntgenbild-Auflösung konnte jedoch bisher noch nicht ausgenutzt werden, weil die Intensität bei dem großen Abstand für Vergrößerungen über 100fach zu lange Belichtungszeiten benötigen würde.

Im Gegensatz zu Röntgenrohr I steht hier die Bildwandlerfolie seitlich und die Folienebene senkrecht zur Antikathodenfläche. Das hat den Nachteil größerer Absorption der Röntgenstrahlen in dem Antikathodenmaterial.

Der zur Isolation verwendete Kunststoff Vinidur begrenzte die Betriebsspannung der Röntgenröhre auf 30 kV. Ein anderer Nachteil von Vinidur ist seine schlechte Wärmebeständigkeit. Über längere Zeit hält das Vinidur-Gehäuse die Hitze des Glühfadens nicht aus.

3. Stereoaufnahmen

Wie bei der Mikroradiographie ändert man zur Herstellung von Stereoaufnahmen den Ort der Röntgenquelle; das Objekt wird bei den beiden Aufnahmen aus verschiedenen Richtungen auf die Bildwandlerfolie projiziert. Bei Röhre II befindet sich der Brennfleck nicht in der Mitte, sondern im Abstand b von der optischen Achse. Für die zweite



a



b

Fig. 9 a u. b. Stereoskopische Röntgenaufnahme von Diatomeen. $V_{el} = 400$; $V_{ges} = 400$

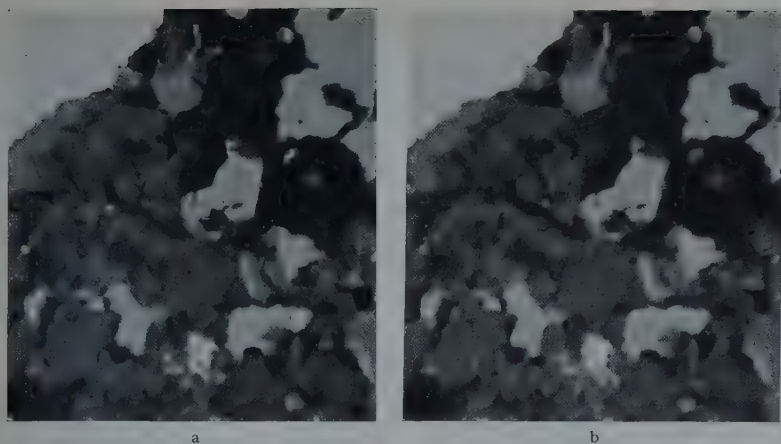


Fig. 10 a u. b. Stereoskopische Röntgenaufnahme eines geologischen, Bleiglanz enthaltenden Dünnschliffes.
 $V_{el} = 100$; $V_{ges} = 100$

Stereoaufnahme wird das Gehäuse mit der Röntgenröhre um 180° gedreht. Dadurch wird die Quelle gegenüber der ersten Lage um $2b$ versetzt. Bei der Röhre I wird die Röntgenquelle auf der Antikathode verschoben. Beispiele der Stereoaufnahmen zeigen Fig. 9 und 10.

Bei der Justierung des Elektronenstrahls für die Röntgenstrahlerzeugung muß beachtet werden, daß keine Röntgenstrahlen durch die Bohrung des Immersionsobjektives und der Aperturblende auf den Leuchtschirm fallen. Man legt deshalb die Röntgenquelle nicht exakt auf die optische Achse des Objektives. Bei Röhre I läßt sich der Brennfleck durch Verschieben des Strahlerzeugers oder durch Ändern der Strahlspannung an eine andere Stelle bringen. Bei Röhre II ist diese notwendige Dezentrierung durch die Konstruktion erreicht.

IV. Bildwandlerfolie

1. Grundvorgang der Auslösung langsamer Elektronen

Die Abbildung des Immersionsobjektives entsteht durch langsame Elektronen. Diese Elektronen sind Sekundärelektronen, die durch die schnellen Röntgenphotoelektronen ausgelöst werden. Ein schematisches Diagramm dieses Vorganges zeigt Fig. 11. Ein Röntgenquant mit der Energie $h\nu$ wird in der Folie absorbiert und verursacht dabei die Emission eines Photoelektrons, dessen Energie nach der Einsteinschen Gleichung

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - W_{K,L,M,\dots} \quad (2)$$

ist. $W_{K,L,M,\dots}$ ist die Energie, die benötigt wird für die Ionisation des Elektrons aus der K , L bzw. $M \dots$ -Schale des absorbierenden Atomes.

Bevor dieses Elektron die Folie verläßt, erleidet es Energieverluste von der Gesamtgröße A durch eine Reihe von unelastischen Zusammenstößen, wobei auch Sekundärelektronen ausgelöst werden. Diese Sekundärelektronen, die sehr langsam sind (s. Kap. VI), bleiben zum Teil in

der Folie stecken. Ein Bruchteil aber tritt durch die Oberfläche und gestattet die Abbildung.

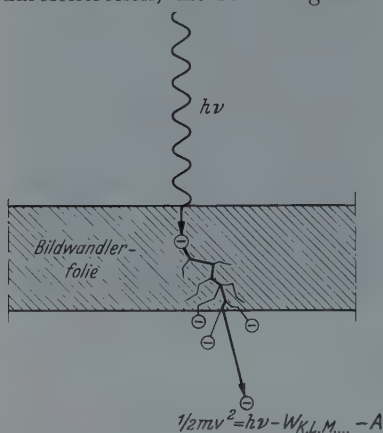


Fig. 11. Auslösung langsamer Elektronen (Sekundärelektronen) durch Röntgen-Photoelektronen

2. Verstärkung der Sekundäremission durch eine KCl-Aufdampfschicht

Die ersten Versuche wurden mit Folien durchgeführt, welche aus 2000 Å Kollodium und 1000 Å Silber bestanden. Die Kollodium-Unterlage dient zur mechanischen Stabilisierung, während die 1000 Å Metall-Aufdampfschicht für starke Röntgenabsorption gedacht ist. Jedoch fehlte es bei Bildern mit solchen Folien an Intensität.

Bei der Suche nach einem Material, welches eine höhere Sekundäremission geben würde, stießen wir auf die Arbeit von E. J. STERNGLASS⁹. Aus einer 600 Å dicken KCl-Schicht erhielt STERNGLASS eine 8fache Sekundärelektronen-Ausbeute. In der Tat bekamen wir bei einer zusätzlichen KCl-Aufdampfschicht auf die Ag-Folie sofort eine Intensitätssteigerung um das 5–6fache. Durch ein absorbiertes Röntgenquant werden so viele Sekundärelektronen verursacht, daß man auf dem Leuchtschirm Szintillationen durch das Einblickrohr beobachten kann, wenn die Zahl der Röntgenquanten gering ist und das Bild der Folie auf dem Leuchtschirm scharfgestellt ist. Bei normaler Betriebsintensität sind die Szintillationen nicht mehr als einzelne Punkte zu erkennen, aber das Vorhandensein statistischer Schwankungen ist unverkennbar, sofern das Bild fokussiert ist. Diese Szintillationen erleichtern deshalb die exakte Scharfstellung des Bildes. Ein zuweilen auftretender Astigmatismus der Linse ließ sich sogar erkennen. Es entsteht bei astigmatischem Bild der Eindruck, daß sich die beleuchtete Bildfläche nicht aus Punkten, sondern aus Strichen zusammensetzt.

Dieser Rauscheffekt begrenzt im Augenblick die Auflösung noch nicht, weil noch viele absorbierte Röntgenquanten zur Schwärzung eines Bildpunktes auf der Photoplatte nötig sind. In Zukunft jedoch werden diese statistischen Schwankungen eine Grenze für die sinnvolle Bildverstärkung sein.

⁹ STERNGLASS, E. J.: Rev. Sci. Instrum. **26**, 1202 (1955).

3. Optimale Dicke der Ag- und KCl-Schichten

Um Anhaltspunkte für eine möglichst große Sekundärelektronen-emission zu erhalten, wurden auf eine 2000 Å dicke Kollodium-Grundfolie, die ein 1 mm Loch in dem Trägerscheibchen überspannte, Stufen verschiedener Dicke von Ag und darauf Stufen von KCl aufgedampft. Die so entstandene Mehrschichten-Folie wurde dann im Röntgenmikroskop ohne Objekt bei schwacher Vergrößerung abgebildet.

Um mehrere Stufen innerhalb von 1 mm aufzudampfen, wurde die in Fig. 12 wiedergegebene Methode verwendet: Das zu verdampfende Material, Ag oder KCl, wird in gleichen Mengen in vier getrennten Aufdampfquellen (W-Spiralen) gleichzeitig verdampft. Eine Messerschneide, die oberhalb der Kollodiumfolie angebracht ist, schirmt Teile der Folie gegen verschiedene Anzahlen von Aufdampfquellen ab. Damit ist die Dicke des Niederschlages von rechts nach links wie Fig. 12 zeigt: 0, d , $2d$, $3d$ und $4d$. Eine Glasplatte in

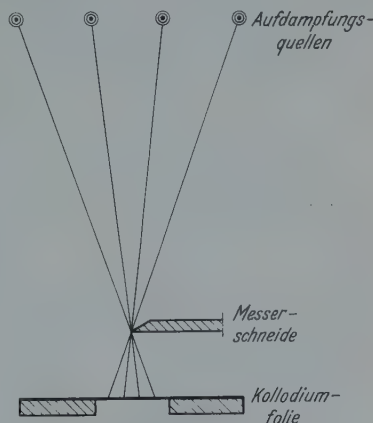


Fig. 12. Zur Herstellung von Stufen verschiedener Dicken von Metallschichten innerhalb eines schmalen Bereiches

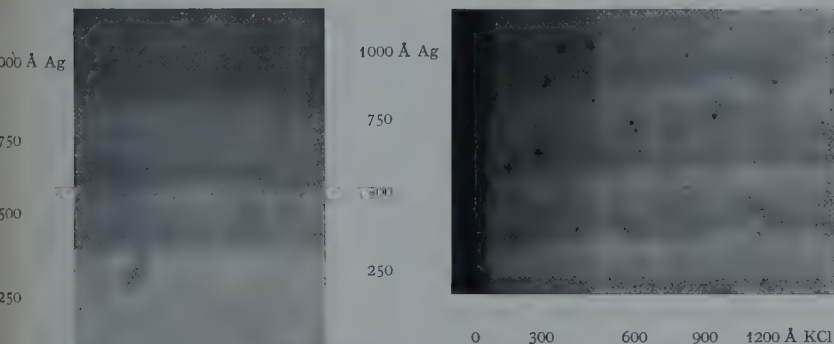


Fig. 13. Emission einer Ag-Bildwandlerfolie als Funktion von der Dicke

Fig. 14. Emission einer Bildwandlerfolie mit KCl-Schicht als Funktion von der Dicke der Ag-Schicht (Stufen von unten nach oben) und der Dicke der KCl-Schicht (Stufen von links nach rechts)

unmittelbarer Nähe der Kollodiumfolie erhält dieselben Dickenstufen. Die Dicken auf dieser Glasplatte wurden mittels eines Mehrfach-Interferenzmikroskopes nach TOLANSKY gemessen.

Die im Röntgenmikroskop aufgenommene Fig. 13 zeigt Stufen von 0, 250, 500, 750 und 1000 Å Ag auf 2000 Å Kollodium. Die größte Helligkeit zeigt das Band von 250 Å Dicke. Weitere Versuche ergeben, daß zwischen 100 und 250 Å Dicke keine wesentlichen Intensitätsunterschiede vorhanden sind.

Die Fig. 14 zeigt KCl-Stufen von 0, 300, 600, 900 und 1200 Å senkrecht zu den Silberstufen. Zwischen 900 und 1200 Å ist kein Unterschied

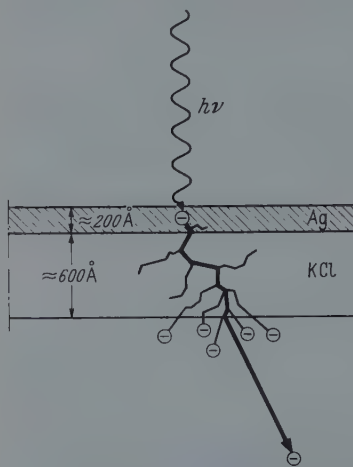


Fig. 15. Optimale Zusammensetzung einer Bildwandlerfolie für das Röntgenmikroskop (Modellvorstellung der Sekundärelektronen-Erzeugung im KCl (Sternglass))

zu bemerken. Die Reihenfolge der Helligkeit der Silberstufen ist durch KCl nicht geändert. Die größte Helligkeit erzielt man bei 250 Å Ag und 600 Å KCl. Die optimale Folie soll nach diesem Ergebnis aus 100 bis 200 Å Ag und 500 bis 700 Å KCl bestehen (Fig. 15). Die Intensität mit einer zusätzlichen 600 Å dicken KCl-Schicht ist, aus der Verkürzung der Belichtungszeit bei gleicher Schwärzung bestimmt, 5 bis 6fach höher als bei Silber allein.

Die Tatsache, daß eine 500 bis 700 Å dicke KCl-Folie das Optimum darstellt, ist nicht überraschend, wenn man es mit den Ergebnissen von STERNGLASS vergleicht. Daß aber 100 bis 200 Å Ag die beste Intensität bringt, läßt sich wie folgt deuten:

Röntgenstrahlen können sowohl im Kollodium, im Silber als auch im KCl absorbiert werden. Da aber der Absorptionskoeffizient für Ag mehr als 10mal größer ist als für die anderen, ist nur die Wirkung von Ag zu betrachten. Im nächsten Kapitel wird gezeigt, daß die Emission der meisten Photoelektronen durch Absorption der weichen Bremsstrahlungs-Komponente verursacht ist. Eine effektive Wellenlänge von 5 Å wurde bestimmt. Photoelektronen von Röntgenstrahlen dieser Wellenlänge haben maximale Energien in der Nähe von $12378/5 \text{ Å} \approx 2000 \text{ eV}$. Die Reichweite dieser Elektronen in Ag — nach der Youngschen Formel¹⁰ für <10 kV Elektronen — beträgt $\approx 300 \text{ Å}$. Die meisten Elektronen werden sogar wegen Ionisationsarbeit [Gl. (2)] kleinere Energien haben. Deshalb ist es nicht überraschend, daß 100 bis 200 Å Ag vollkommen ausreichen. Bei dickeren Folien tragen demnach nur die letzten 200 Å zur Sekundärelektronen-Emission bei. Die Photoelektronen, die in der übrigen Schicht erzeugt werden, bleiben in der Folie stecken, ehe sie zur KCl-Folie gelangen. Die

¹⁰ YOUNG, J.R.: J. Appl. Phys. **27**, 1 (1956).

so hergestellte Bildwandler-Folie für Röntgenstrahlen zeigte während längerer Betriebsdauer keine wesentliche Intensitätsabnahme. Es wurde jedoch beobachtet, daß die Folie nach versehentlichem Ionen-Beschuß (Kap. III,1,c) Ermüdungserscheinungen aufwies. Die Einwirkungen von Ionenbeschuß bei schlechtem Vakuum ergibt eine matte Oberfläche der Folie. In der röntgenmikroskopischen Aufnahme erkennt man Sammelkristallisation.

V. Kontrast im Röntgenmikroskop mit Bildwandlerfolie

Der Bildkontrast ist eines der Hauptprobleme der Röntgenmikroskopie. Guten Kontrast erzielt man nur mit weichen Röntgenstrahlen. Diese aber erzeugt man nur mit einer Röntgenquelle geringer Elektronen-Beschleunigungs-Spannung, wenn der Strahlung keine harte Komponente beigemischt sein soll. Da die Gesamt-Röntgenintensität proportional U^2 und nur proportional i ist, benötigen Röntgenröhren geringer Erregungsspannung sehr hohe Ströme. Das aber stellt an die elektronenoptische Strahlführung und die Antikathoden-Belastung große Anforderungen.

Biologische Objekte erfordern wegen des geringen Absorptionskoeffizienten besonders weiche Strahlen. W.C. NIXON¹¹ benutzt z.B. für seine Schattenmikroskopie 10 kV-Bremsstrahlung. Das Intensitätsmaximum einer solchen Strahlung liegt bei $\lambda_{\max} \approx 2 \text{ \AA}$. In der Mikroradiographie benutzt man, um einen noch besseren Kontrast zu bekommen, eine Erregerspannung von 5 bis 1 kV*. Dabei beträgt $\lambda_{\max} \approx 4$ bis 18 \AA .

Bei dem hier beschriebenen Verfahren ist der Kontrast zwar auch röhrenspannungsabhängig, aber keineswegs in so kritischer Weise wie bei den bisher üblichen Röntgenmikroskopen. Wir bekommen z.B. mit 40 kV-Bremsstrahlung ($\lambda_{\max} \approx 0,4 \text{ \AA}$) bei Aluminium als Objekt einen Kontrast, der einer 5 \AA -Röntgenstrahlung entspricht.

1. Effektive Wellenlänge in Röntgenmikroskopen

Die Absorption dI der Röntgenstrahlen in einer infinitesimal dünnen Schicht dx erfolgt nach dem Gesetz

$$dI = I \mu dx, \quad (3)$$

wenn Einfallintensität und durchgelassene Intensität etwa gleich groß sind und μ den linearen Absorptionskoeffizienten bedeutet. Für Schichten endlicher Dicke x wird daraus durch Integration:

$$I_0 - I = I_0 (1 - e^{-\mu x}), \quad (4)$$

* Das speziell für Mikroradiographie hergestellte Röntgenrohr von Philips arbeitet mit 5 bis 1 kV. Die Belichtungszeiten sind: Bei 5 kV, 2 mA — 15 sc; 1 kV, 3,2 mA — 30 min. Die Belichtungszeiten des Schattenmikroskopes betragen etwa 3 min.

¹¹ NIXON, W.C.: Proc. Roy. Soc. Lond. A **232**, 475 (1955).

wobei I_0 die einfallende Intensität und I die durchgelassene Intensität darstellt. Der Absorptionskoeffizient μ hängt vom absorbierenden Material und von der Wellenlänge der Röntgenstrahlen ab. Nach S. J. M. ALLEN¹² läßt sich μ in grober Näherung durch folgende Formel darstellen:

$$\mu = A \lambda^3. \quad (5)$$

A ist eine für das Material charakteristische Konstante, deren Wert an den Absorptionskanten Sprünge macht. Guten Bildkontrast durch hohe Absorption in dem Objekt erhält man demnach bei großen Wellenlängen.

Da wir für den Bildwandler die Röntgenbremsstrahlung benutzen, wie dies auch in der Röntgenschattemikroskopie und Mikroradiographie

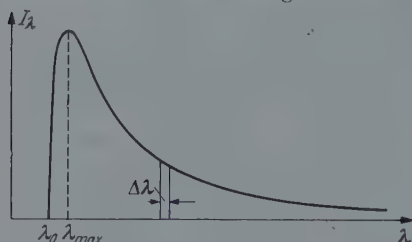


Fig. 16. Spektralverteilung der Röntgenbremsstrahlung

der Fall ist, haben wir nicht nur eine Wellenlänge, sondern eine Spektralverteilung. Nach H. A. KRAMERS¹³ kann diese Verteilung wie folgt dargestellt werden:

$$I_\lambda = \frac{B}{\lambda^2} \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \right). \quad (6)$$

I_λ ist so definiert, daß $I_\lambda d\lambda$ (die Fläche des Streifens unter der Kurve) die Intensität der Strahlung zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ wiedergibt. B = eine Konstante; λ_0 = Grenzwellenlänge $\approx \frac{12}{U}$ Å, wobei U die Röhrenspannung in kV ist. Die Verteilung nach dieser Gleichung zeigt Fig. 16. λ_{\max} ist die Wellenlänge, bei der die Intensität ein Maximum ist. Wir definieren jetzt noch eine effektive Wellenlänge λ_{eff} für die Bremsstrahlung als diejenige Wellenlänge einer monochromatischen Röntgenstrahlung, welche dieselbe Schwächung in einer Materieschicht der Dicke dx erleidet, wie sie die Bremsstrahlung nach Anzeige des registrierenden Mittels nur scheinbar erfährt. Die scheinbare Schwächung der Bremsstrahlung durch das Objekt hängt von der Art der Bildregistrierungsmittel ab. Zum Beispiel wenn ein Bildregistrierungsmittel nur auf 10 Å Röntgenstrahlen ansprechen würde und auf anderen Wellenlängen nicht, dann wäre $\lambda_{\text{eff}} = 10$ Å.

Eine Photoplatte kann nur das registrieren, was sie in ihrer photoempfindlichen Schicht absorbiert, und sie absorbiert weniger von der kurzwelligen Seite des λ_{\max} als von der langwelligen. Da die Schwärzung proportional zur absorbierten Energie und nahezu unabhängig von der Wellenlänge ist (im Bereich zwischen 0,5 und 3 Å außer an der Absorp-

¹² ALLEN, S. J. M.: Phys. Rev. **28**, 907 (1926).

¹³ KRAMERS, H. A.: Phil. Mag. **46**, 869 (1923).

tionskante von Ag und Br)¹⁴, muß λ_{eff} für Photoplaten etwas größer sein als λ_{max} .

Im allgemeinen wird um so weniger von der harten Komponente im Verhältnis zur weichen absorbiert, je dünner die Schicht ist. Das bedeutet: Je dünner die Bildregistrierschicht, um so länger ist die effektive Wellenlänge gegenüber λ_{max} .

2. Bestimmung der effektiven Wellenlänge

Es wurde die effektive Wellenlänge für ein Aluminium-Objekt für 40 kV-Bremsstrahlung auf folgendem Wege bestimmt: Nach Gl. (4) ist

$$I/I_0 = e^{-\mu x}.$$

Eine mehrfach gefaltete Al-Folie von 1 μ Dicke wurde als Objekt mittels des neuen Verfahrens abgebildet. So ergaben sich definierte Stufen von $x = 1, 2, 3$ und 4 μ Dicke. Das Verhältnis I/I_0 (Intensität im Elektronenbild von den Aluminium-Stufen zur Intensität des Elektronenbildes der Bildwandlerfolie ohne Objekt) wurde aus den Belichtungszeiten zur Erzielung gleicher Schwärzung bestimmt. Daraus ließ sich der effektive Absorptionskoeffizient μ berechnen und mit Hilfe einer Tabelle¹⁵ auch die effektive Wellenlänge. Dabei ergab sich $(\mu/\rho)_{\text{Al}} = 1500$. Das entspricht dem Absorptionskoeffizient von Al bei etwa 5 Å, also ist

$$\lambda_{\text{eff}} \approx 5 \text{ Å}.$$

3. Plausibilitätsbetrachtung zur Größe der effektiven Wellenlänge

Wie schon erwähnt, absorbiert eine dünne Schicht vorwiegend die weiche Komponente aus dem kontinuierlichen Spektrum. Wenn diese Schicht als bildregistrierender Mechanismus benutzt wird, so ist ein um so besserer Kontrast zu erwarten, je dünner die Schicht ist.

In unserem Fall ist diese Schicht eine 200 Å Ag-Folie. Da das Röntgenbild in ein Elektronenbild umgewandelt wird, muß die Abhängigkeit der Elektronen-Emission von der Wellenlänge berücksichtigt werden. Die folgende mathematische Überlegung soll nun die überraschend große effektive Wellenlänge von 5 Å plausibel machen.

Für unsere Ag-Folie ist $x = 200 \text{ Å}$, und da μ auch bei 10 Å kleiner ist als $3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, ist das Produkt $\mu x = 0,06$ so klein, daß wir berechtigt sind, die differentielle Form des Absorptionsgesetzes [Gl. (3)] zu benutzen. Wenn wir die absorbierte Intensität als I_{abs} bezeichnen, lautet Gl. (3)

$$I_{\text{abs}} = I_0(\lambda) \mu(\lambda) x. \quad (7)$$

¹⁴ GLOCKER, R.: Z. Physik **40**, 484 (1927).

¹⁵ Rubber Handbook of Chem. and Phys., 35th Edit. 1953/54.

Wir teilen die Bremsstrahlung [Gl. (6), Abb. 16)] in schmale Streifen der Breite $\Delta\lambda$ ein. Die Intensität in einem solchen Streifen ist gleich $I_\lambda \Delta\lambda$.

Bei dem Durchgang der Bremsstrahlung durch die Folie wird von jedem Streifen

$$I_{\text{abs}} = I_\lambda \Delta\lambda \cdot \mu x \quad (8)$$

absorbiert. Setzen wir die Werte von I_λ aus Gl. (6) und μ aus Gl. (5) ein, so erhalten wir:

$$I_{\text{abs}} = \frac{AB}{\lambda_0} (\lambda - \lambda_0) \Delta\lambda x. \quad (9)$$

Die absorbierte Energie wächst also ab λ_0 linear mit λ . Es ist wegen der verschwindend kleinen Schwächung der Röntgenstrahlen durch Streuung erlaubt anzunehmen, daß jedes absorbierte Röntgenquant ein Photoelektron erzeugt. Die Zahl der in der Zeiteinheit innerhalb der Bildwandler-Folie freigesetzten Photoelektronen ist dann $n = \frac{I_{\text{abs}}}{h\nu} = \frac{I_{\text{abs}}}{hc} \lambda$.

Setzen wir den Wert von I_{abs} aus Gl. (9) ein, und fassen wir alle Konstanten zu C zusammen, so ergibt sich:

$$n = \frac{C}{\lambda_0} \lambda (\lambda - \lambda_0) \Delta\lambda x. \quad (10)$$

Das bedeutet: Wenn wir mittels eines Monochromators schmale Wellenlängenbereiche aus der Bremsstrahlung durch eine dünne Folie schicken würden, so hätte man bei wachsender Wellenlänge trotz des starken Abfalls der einfallenden Intensität [Gl. (6)] immer mehr Photoelektronen zu erwarten. Die Zahl der Photoelektronen pro sec würde theoretisch, falls $\lambda \gg \lambda_0$ ist, mit λ^2 steigen, und zwar so lange, bis $\mu \cdot x$ in die Größenordnung von 1 kommt. Dann gilt Gl. (3) nicht mehr, sondern Gl. (4).

In Wirklichkeit ist die Gültigkeitsgrenze der Gl. (10) viel früher erreicht, da die Kramerssche Formel für Bremsstrahlung im langwelligen Bereich allein schon durch Antikathodenabsorption hinfällig wird.

n ist die Zahl der Photoelektronen, die pro sec innerhalb der Folie ausgelöst werden. Ist die Folie entsprechend dünn, so haben die langsameren Photoelektronen, die von den langwelligen Röntgenstrahlen erzeugt wurden, etwa die gleiche Austrittswahrscheinlichkeit wie die schnelleren. Das gleiche gilt auch für die von ihnen erzeugte Zahl von Sekundärelektronen. Die größte Sekundärelektronen-Ergiebigkeit erzielen bekanntlich Elektronen, deren Energien in der Größenordnung von 1000 eV liegen.

Schließlich ist noch zu erwähnen, daß die Zahl der Photoelektronen proportional zu $1/\lambda_0$ [Gl. (10)] und deshalb auch proportional zu der erregenden Spannung ist. In den Versuchen wurde 40 kV-Bremsstrahlung auch für biologische Objekte benutzt (Fig. 22 und 23). Die

Absorptionsauslese der weichen Strahlung bewirkte trotzdem einen guten Kontrast. Es kommt dadurch aber auch nur ein Teil der hohen Röntgenintensität in der Bildwandlerfolie zur Wirkung, so daß die Belichtungszeiten etwa in derselben Größenordnung liegen wie bei den anderen Verfahren.

VI. Energieverteilung der langsamen Komponente der durch Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen

Entscheidend für die Auflösung des Immersionsobjektives ist die Austrittsenergie der aus der Bildwandlerfolie austretenden Elektronen. Nach der theoretisch abgeleiteten Formel von A. RECKNAGEL¹⁶ ist die Auflösung eines Immersionsobjektives durch

$$\delta = n \frac{\varepsilon}{E} \quad (11)$$

gegeben.

Setzt man Maxwell-Verteilung voraus, so bedeutet ε die der wahrscheinlichsten Austrittsenergie entsprechende Voltzahl. E ist die elektrische Feldstärke vor der Kathode und n eine Konstante, die etwa gleich 1 ist, wenn das Bild in der Ebene des engsten Strahlquerschnittes aufgefangen wird.

Im folgenden wird versucht, die Energieverteilung mittels des hochauflösenden elektrostatischen Analysators zu bestimmen, um erstens ein Urteil über das erreichbare Auflösungsvermögen zu haben und um zweitens einen Einblick in den Auslösemechanismus dieser langsamen Komponente zu gewinnen. Und schließlich interessiert uns noch der Einfluß einer engen, in der Brennebene aufgestellten Aperturblende auf die chromatische Breite des Elektronenstrahls.

1. Historische Daten zur Energieverteilung

Bei Bestrahlung einer Metallplatte mit 6000 bzw. 2000 V-Röntgenbremsstrahlung fand W. SEITZ¹⁷ eine kontinuierliche Verteilung der emittierten Elektronen. Die Zahl der Elektronen, die bei der maximalen Energie (6000 bzw. 2000 eV) verschwindend klein ist, steigt nach kleineren Energien hin. Bei Energien in der Nähe von Null steigt die Anzahl von Elektronen rapide an. Diese langsame Komponente von Elektronen wurde auch von L. SIMON¹⁸ beobachtet. Mit der Gegenfeldmethode fand er, daß 85 % der gesamten Elektronenemission langsame Elektronen sind. Diese Elektronen haben normale Geschwindigkeits-Komponenten, die einer Energie von weniger als 2 eV entsprechen. Die Energieverteilung dieser langsamen Elektronen ist nach L. SIMON ähnlich einer

¹⁶ RECKNAGEL, A.: Z. Physik **117**, 689 (1941).

¹⁷ SEITZ, W.: Phys. Z. **11**, 705 (1911).

¹⁸ SIMON, L.: Phil. Mag. **46**, 473 (1923).

Maxwell-Verteilung. Nach der Qualität unserer Aufnahmen mit Metallfolien ohne KCl-Verstärkung als Bildwandlerfolie beurteilt, müssen auch bei uns relativ langsame Elektronen im Spiel sein.

2. Messungen mit dem elektrostatischen Analysator¹⁹

In Kapitel II wurde erwähnt, daß alle zur Abbildung benutzten Elektronen durch einen Überkreuzungspunkt der Immersionslinse gehen. Dieser Überkreuzungspunkt wurde hier als Punktquelle für den Analysator benutzt. Um definierte Verhältnisse zu schaffen, wurden in der Brennebene, wie im normalen Betrieb des Mikroskops, Aperturblenden von 200, 100 bzw. 50 μ eingeführt. Von einer 200 μ -Blende wird der Strahl, wie aus der geringen Intensitätsminderung zu erkennen ist, nur sehr wenig beschnitten; deshalb kann man das mit einer 200 μ -Blende aufgenommene Energiespektrum als wahre Verteilung betrachten.

Es konnte nur die Analyse der aus einer Verstärkerfolie (2000 Å Kollodium + 1000 Å Ag + 500 KCl) ausgelösten Elektronen durchgeführt werden, da die Intensität bei Verwendung einer Bildwandlerfolie, die nur aus Metall besteht, zu gering war.

Um die Halbwertsbreite der Verteilung zu gewinnen, wurden die auf Photoplatten aufgenommenen Spektren (Fig. 17a—c) photometriert. Die Kurven wurden wegen der Nichtlinearität des Photometers korrigiert. Die Halbwertsbreite der korrigierten Kurven (Fig. 17a—c) sind:

Blendendurchmesser	200 μ	100 μ	50 μ
Halbwertsbreite	3,5 eV	2,5 eV	2 eV.

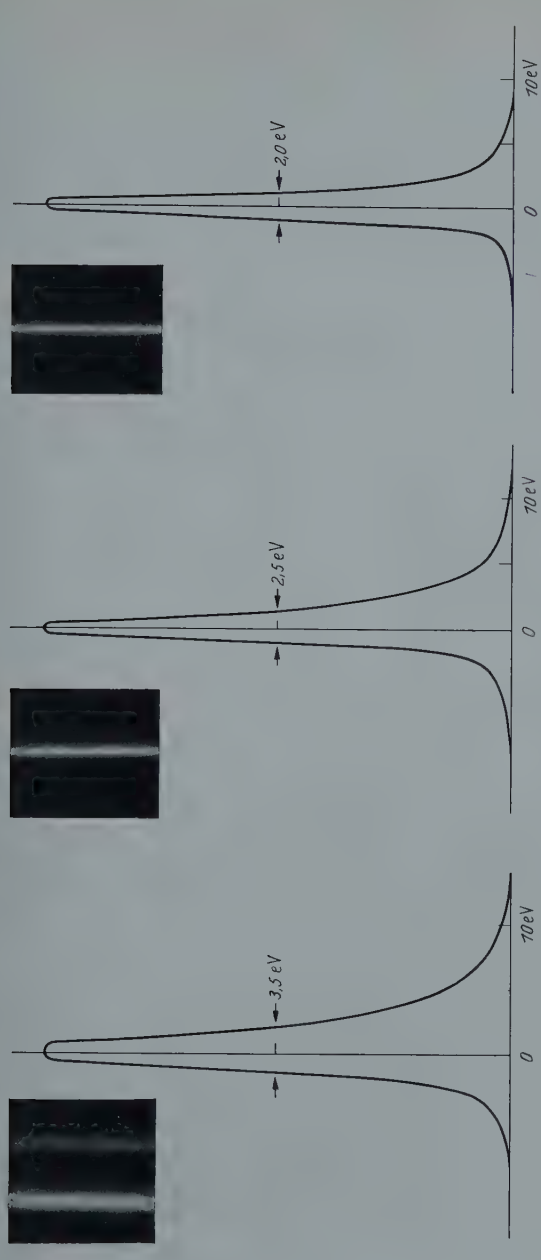
Die geringe Halbwertsbreite und die Abnahme der Breite bei kleineren Blenden sind die wesentlichen Ergebnisse. Die letztere Feststellung benötigt jedoch eine Bestätigung, denn es ist nicht ausgeschlossen, daß die Linien bei größeren Blenden (die gleichzeitig Eingangsblenden des Analysators sind) geometrische Verbreiterung erleiden. Die schwache Intensität verhinderte eine Prüfung dieser Möglichkeit. Die Werte der oberen Tabelle stellen auf alle Fälle die oberen Grenzen der Halbwertsbreiten dar.

3. Die Lage des Maximums der Energieverteilung

Die geringe Breite der Verteilungskurve ist nicht überraschend, wenn man annimmt, daß die Elektronen Sekundärelektronen sind, denn bei Nichtleitern tritt sehr oft eine solche schmale Energieverteilung von Sekundärelektronen auf. So zeigen die Kurven von K. GEYER²⁰ an NaCl-Aufdampfschichten große Ähnlichkeit in Gestalt und Breite mit unseren Kurven. Bei einer NaCl-Schicht von 500 Å Dicke findet z.B. K. GEYER eine Halbwertsbreite von 4 eV. Dabei liegt das Kurven-

¹⁹ MÖLLENSTEDT, G.: Optik **5**, 499 (1949).

²⁰ GEYER, K.: Ann. d. Phys. **41**, 117 (1942).



17*

a Spektrum mit 200μ Aperturbende im Brennpunkt;b Spektrum mit 100μ Aperturbende im Brennpunkt;c Spektrum mit 50μ Aperturbende im Brennpunkt

Fig. 17a—c. Mit dem hochauflösenden elektrostatischen Analysator aufgenommene Energiespektren der langsamen durch Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen mit den dazugehörigen Photometerkurven

maximum, d. h. die wahrscheinlichste Energie, bei 1 eV. Leider kann man mit dem elektrostatischen Analysator die absolute Energie der Elektronen und damit die Lage des Maximums nicht feststellen. Über die Lage der Maxima müssen wir deshalb Annahmen machen. Nehmen wir aber an, die Energieverteilung sei einer Maxwell-Verteilung ähnlich, was bei Sekundärelektronen-Emission aus Metallen annähernd der Fall ist, dann ist die wahrscheinlichste Energie proportional der Halbwertsbreite. Die Verteilung mit einer Halbwertsbreite von 3,5 eV hat ihr Maximum bei 1,4 eV. Größenordnungsmäßig stimmt dieser Wert mit dem 1 eV von K. GEYER überein.

VII. Auflösungsvermögen des Röntgenmikroskops mit Bildwandler

1. Faktoren, welche die Auflösung beeinflussen

Die Auflösung des Röntgenbildwandlers ist durch mehrere Faktoren begrenzt. Einerseits hängt die Auflösung des Röntgenbildes ab a. von der geometrischen Unschärfe und 2. von der Fresnel-Beugung der Röntgenstrahlung. Andererseits ist die Auflösung des Elektronenbildes bestimmt 1. durch die Diffusion der Elektronen innerhalb der Folie und 2. durch die Abbildungsfehler des Immersionsobjektives.

Die geometrische Unschärfe, bedingt durch die endliche Größe der Röntgenquelle, stellt keine grundsätzliche Begrenzung der Auflösung dar. Die Unschärfe, d. h. die Breite des Halbschattens, ist durch Gl. (1) $d = D \cdot h/H$ (s. Fig. 7) gegeben. Theoretisch kann nun für eine beliebige Objektdicke h jede beliebige Auflösung erreicht werden, indem bei größerer Dicke h die Quellengröße D entsprechend verkleinert oder die Quellenentfernung H vergrößert wird. Umgekehrt kann man bei festem D und H jede Auflösung durch Wahl entsprechender Objektdicken finden.

Weit mehr ist die Begrenzung durch Fresnel-Beugung zu berücksichtigen. Sie ist gegeben durch:

$$d = (b\lambda)^{\frac{1}{3}} \quad (12)$$

b = Objektdicke und λ = Wellenlänge. Wenn z. B. das Objekt 40 μ dick ist und $\lambda = 5 \text{ \AA}$ beträgt, so ist die Auflösung $d = 1400 \text{ \AA}$. Aus Kapitel IV, 3 wissen wir, daß Ag-Schichten von 100 bis 200 \AA und KCl-Schichten von 600 \AA Dicke maximale Intensität ergeben. Dies deutet darauf hin, daß die Diffusion der Photoelektronen nicht über einen Wert von 800 \AA hinausgeht. Deshalb kann die Verbreiterung eines Bildpunktes auf der Folie nicht größer als 1600 \AA sein. Die Sekundärelektronen, die innerhalb dieses Kreises mit dem Durchmesser von 1600 \AA ausgelöst werden, können vor ihrem Austritt aus der KCl-Schicht von 600 \AA Dicke den Kreis nicht wesentlich vergrößern.

Die letzte und entscheidende Fehlerquelle ist der Abbildungsfehler des Immersionsobjektives. Nach der theoretischen Formel von A. RECKNAGEL [Gl. (11)] ist die Auflösung durch den Ausdruck

$$\delta = n \frac{\varepsilon}{E}$$

gegeben. ε = die der Austrittsenergie entsprechende Voltzahl der Elektronen und E = Feldstärke an der Kathode in der Nähe der optischen Achse. n = eine Konstante, die ungefähr gleich eins ist. Für ε wird die wahrscheinlichste Energie, welche wir im letzten Kapitel zu 1 bis 1,4 eV angenommen haben, eingesetzt.

Den Wert von E hat A. SEPTIER⁵ in einem elektrolytischen Trog bei einer Reihe von Immersionsobjektiven gemessen. Dabei stellte er fest, daß der Zahlenwert von E nie größer sein kann als der des Potentialunterschiedes zwischen Kathode und Anode. Dies bedeutet in unserem Falle, daß nie Feldstärken über 40 kV/cm erreicht werden, wenn die Kathode an -40 kV liegt, sondern im Gegenteil Feldstärkenwerte, die um einen bestimmten Faktor niedriger liegen. Bei einer Anordnung, die unserem Objektiv ähnlich ist, fand A. SEPTIER für diesen Faktor den Wert 0,5. Dies bedeutet für unser Objektiv eine Feldstärke von 20 kV/cm. Damit ist die theoretische Auflösung

$$\delta \approx 5000 \text{ bis } 7000 \text{ \AA}.$$

2. Experimentelle Bestimmung des Auflösungsvermögens

Da die gegenwärtig erreichbare Auflösung nur durch das Objektiv beschränkt zu sein scheint, wurde die experimentelle Bestimmung des

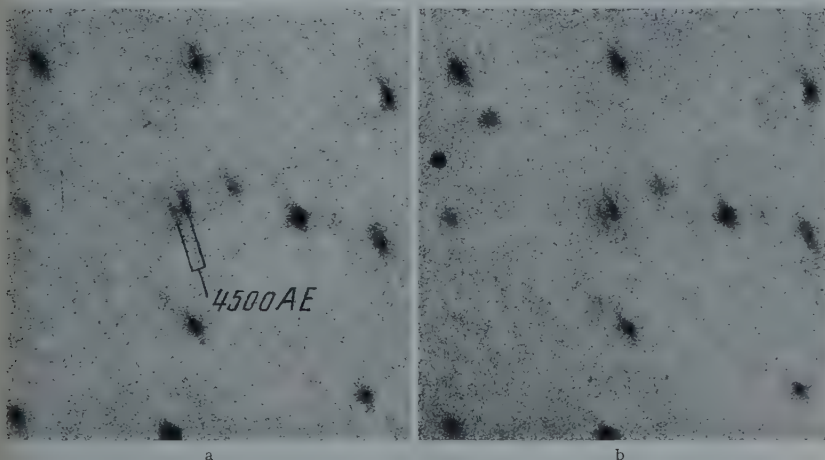


Fig. 13 a u. b. Auflösungsbestimmung des Immersionsobjektives ohne Aperturblende.
 $d = 4500 \text{ \AA}$; $V_{\text{el}} = 380 \text{ mal}$; $V_{\text{ges}} = 3800 \text{ mal}$

Auflösungsvermögens an gelegentlich auftretenden Strukturen der Bildwandlerfolie durchgeführt. Dadurch werden alle genannten Einflüsse

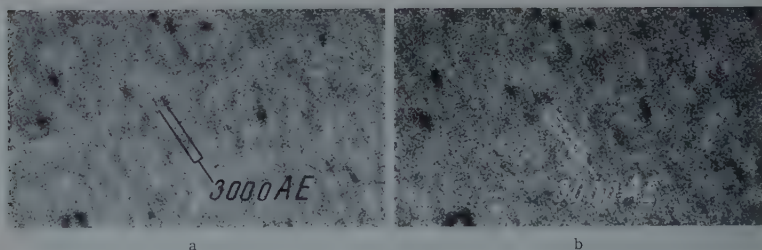


Fig. 19 a u. b. Auflösungsbestimmung des Immersionsobjektives mit einer Aperturblende von $50\ \mu$.
 $d = 3000\ \text{\AA}$; $V_{el} = 380\text{mal}$; $V_{ges} = 3800\text{mal}$

von 1. bis 3. ausgeschaltet. Den kleinsten gemessenen Abstand zwischen zwei als getrennt erkennbaren Punkten auf zwei nacheinander aufgenommenen Platten derselben Folie bezeichnen wir als Auflösungsgrenze.



Fig. 20. Demonstration der Auflösung des Röntgenmikroskops am Diatomeen-Bild. $d = 3000\ \text{\AA}$;
 $V_{el} = 380$; $V_{ges} = 2000$

Die Fig. 18a und b stellen zwei Aufnahmen der gleichen Folie bei 3800facher Vergrößerung ohne Aperturblende dar. Die Auflösung beträgt demnach $5000\ \text{\AA}$.

Die Verbesserung der Auflösung durch Verwendung von Aperturblenden wurde in Kapitel II schon diskutiert. Fig. 19a und b sind mit einer $50\ \mu$ -Aperturblende aufgenommen. Die Auflösung verbessert sich auf $3000\ \text{\AA}$.

Die Belichtungszeit gegenüber der ohne Aperturblende hergestellten Aufnahme hat sich verdoppelt. Wegen des Intensitätsmangels wurde kein Versuch mit kleineren Blenden unternommen.

Fig. 20 zeigt eine Aufnahme von Diatomeen, mit einer $50\ \mu$ -Blende, die ebenfalls $3000\ \text{\AA}$ Auflösung aufweist. Dies beweist, daß beim jetzigen Stand der Untersuchungen die Faktoren 1. bis 3. noch keinen Einfluß auf die Auflösungsgrenze haben.

3. Zukünftige Möglichkeiten zur Verbesserung der Auflösung

Zwei Möglichkeiten gibt es, um eine bessere Auflösung zu bekommen:

1. Erhöhung der Feldstärke E und 2. Verwendung kleinerer Blenden.

Die Feldstärke an der Kathode eines elektrostatischen Immersions-systems ist stark begrenzt durch den Einfluß der Steuerelektrode. Sie ist nötig zur Fokussierung des aus der Kathode austretenden Elektronenbündels. Verwendet man statt dessen eine magnetische Linse zur Bündelung, so erübrigt sich diese Elektrode. Die Erhöhung der Feldstärke mit Hilfe eines magnetischen Immersionsobjektives wurde bereits von G. MÖLLENSTEDT und M. KELLER²¹ und neuerdings von C. FERT und R. SIMON²² durchgeführt.

Bei einer Spannung von -50 kV an der Folie und einem Abstand von 3 mm zwischen Folie und oberem Polschuh der Magnetlinse ist erfahrungsgemäß die Anordnung noch überschlagsicher. Für diese Werte beträgt dann die Feldstärke 170 kV/cm. Hieraus errechnet sich für das magnetische Immersionsobjektiv ein Auflösungsvermögen von etwa 600 Å ohne Aperturblende.

Durch Verwendung einer Aperturblende von $20\text{ }\mu$ in der Brennebene konnte W. BAYH im hiesigen Laboratorium mit ionenausgelösten Elektronen die Auflösung des Immersionsobjektives um den Faktor 4 verbessern. Dieser Faktor behält seine Gültigkeit auch bei Verwendung eines magnetischen Objektives. In diesem Fall kann eine Auflösung des Immersionsobjektives von etwa 150 Å erwartet werden.

Bei einer solchen Leistungsfähigkeit des Immersionsobjektives wird die Bildpunktverbreiterung durch Elektronendiffusion die Auflösungsgrenze des Röntgenbildwandlers bestimmen. Um eine Verschlechterung der Auflösung zu vermeiden, muß unter Umständen die KCl-Schicht von der Folie entfernt werden, dies um so mehr, weil bei der guten Auflösung des Immersionsobjektives die Kristallstruktur von KCl sich zeigen wird, und weil bei der hohen Feldstärke aus der KCl-Schicht durch Feldemission Elektronen ausgelöst werden können, die den Kontrast des Bildes zerstören.

Wenn man ohne KCl-Schicht arbeitet, ist die Diffusion auf die Ag-Schicht von 200 Å beschränkt. Man muß dann allerdings in Kauf nehmen, daß dadurch das Maximum der Energieverteilung nicht mehr 1 eV, sondern wie bei den meisten Metallen 2 eV beträgt²³. Dadurch verschlechtert sich das Auflösungsvermögen auf 300 Å.

Zur Bildverstärkung in der Zwischenbildebene lassen sich auch weiterhin mehrstufige KCl-Folien verwenden.

²¹ MÖLLENSTEDT, G., u. M. KELLER: Kolloquium über Fortschritte der Oberflächen-Mikroskopie, Nov. 1955. Radex Rdsch. **1956**, H. 4/5, 153.

²² FERT, C., u. R. SIMON: C. R. Acad. Sci., Paris **243**, 1300 (1956).

²³ KOLLATH, R.: Sekundärelektronenemission fester Körper. In FLÜGGE, Handbuch der Physik, Bd. XXI, S. 241. 1956.



Fig. 24. Bleiglanz enthaltender mineralogischer Dünnschliff von $40\ \mu$ Dicke. Aufgenommen mit Röntgenröhre II, 28 kV, 0,5 mA. Spannung am Immersionsobjektiv = 35 kV; Belichtungszeit = 10 min. $V_{el} = 100$; $V_{ges} = 380$. Lichtmikroskopische Vergleichsaufnahme zeigt keine Durchlässigkeit

Wegen der Fresnelschen Beugung kommen für diese hohe Auflösung nur Objekte in Frage, deren Dicke kleiner ist als $8000\ \text{\AA}$.

Die geometrische Unschärfe der Röntgenquelle muß so bemessen werden, daß $D/H < d/h = 200/8000 = 1/40$ (s. Fig. 7). Da die Intensität der Röntgenstrahlen mit H^2 abnimmt, muß H und damit auch D möglichst klein gewählt werden. Dies erfordert die Verwendung einer Fein-



Fig. 22. Diatomeen. Aufgenommen mit Röntgenröhre I, 22 kV, 0,5 mA.

Spannung am Immersionsobjektiv = 40 kV. Belichtungszeit = 3 min. $V_{el}=380$; $V_{ges}=1500$

fokusröhre, die zugleich den Vorteil hat, daß sie die höchste Antikathoden-Belastung aushält.



Fig. 23. Pantoffel-Tierchen in 370facher röntgen-mikroskopischer Vergrößerung zur Demonstration des Kontrastes von biologischen Objekten

Zusammenfassung

Es wird ein neues Verfahren zur Herstellung von röntgenmikroskopischen Bildern hoher Auflösung beschrieben.

Von einer feinen Quelle ausgehende Röntgenstrahlen erzeugen auf einer sehr dünnen, strukturlosen Metall-Folie ein Röntgen-Kontaktbild des unmittelbar auf ihr liegenden Objektes. Die in der Folie absorbierten Röntgenquanten des Bremspektrums lösen Photoelektronen aus, die beim Verlassen der Oberfläche der Metallfolie Sekundärelektronen mit sich reißen. Je nach der Massendicke der Objektpunkte treten mehr oder weniger Sekundärelektronen aus.

Diese Sekundärelektronen werden durch 40 kV beschleunigt und mittels eines elektrostatischen Immersionsobjektes in der Bildebene fokussiert. Es wird also das Röntgen-Kontaktbild (1:1 auf der Bildwandlerfolie) in ein stark vergrößertes Elektronenbild umgewandelt.

Eine geeignete Bildwandlerfolie besteht aus einer etwa 2000 Å dicken Kollodium-Trägerfolie und einer 100 bis 200 Å dicken Silber-Aufdampfschicht mit einer etwa 500 Å starken KCl-Schicht, die zur Verstärkung der Sekundärelektronen-Emission dient.

Trotz der hohen Röntgen-Erregungsspannung von 40 kV beträgt die für den Kontrast maßgebende „effektive Wellenlänge“ wegen der bevorzugten Absorption der weichen Komponente des Röntgenbremspektrums in der Bildwandler-Folie 5 Å (gemessen bei leichtatomigen und

dünnen Objekten). Somit wurde es möglich, auch von biologischen Objekten kontrastreiche röntgenmikroskopische Bilder herzustellen. Die hohe Röntgen-Erregungsspannung bietet den Vorteil des hohen Wirkungsgrades der Röntgenstrahlerzeugung.

Die experimentell erzielte Auflösung von 3000 \AA des hier beschriebenen Röntgenmikroskops ist zur Zeit durch die Abbildungsfehler des elektrostatischen Immersionsobjektives begrenzt. Die Energiebreite der Sekundärelektronen wurde mittels des hochauflösenden elektrostatischen Analysators gemessen. Die wahrscheinlichste Energie liegt bei etwa 1 eV . Hieraus läßt sich die theoretisch optimale Auflösungsgrenze des beschriebenen Röntgenmikroskops zu 300 \AA abschätzen, wenn man ein magnetisches Immersionsobjektiv mit 8mal größerer elektrischer Feldstärke an der Bildwandlerfolie verwendet und die Apertur entsprechend begrenzt.

Herrn Professor Dr. G. MÖLLENSTEDT danke ich für Anregung dieser Arbeit und für seine stetige Förderung und Unterstützung.

Ferner danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für apparative Leihgaben.

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Bonn

Abweichungen von dem Holtsmark-Profil der Balmer-Linien im Plasma

Von

GÜNTER ECKER

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 11. Juli 1957)

Die Ausmessung des Profils der H -Linien wird häufig zur Bestimmung der Eigenschaften des Plasmas verwendet, indem man den Einfluß der Elektronen vernachlässigt und die Linien als durch die Ionen rein statistisch verbreitert voraussetzt. Zur Berechnung des Linienprofils dient entsprechend die Holtsmarksche Theorie des Mikrofeldes. Wir zeigen im folgenden, daß die Berücksichtigung des Gibbsschen Wahrscheinlichkeitskoeffizienten in dieser Theorie zu einer entscheidenden Einschnürung der Linienform führt. Der Effekt gewinnt mit wachsender Trägerdichte an Bedeutung. Im Gegensatz hierzu zeigt eine Abschätzung der überlagerten Elektronenstoßverbreiterung, daß dieser Einfluß bereits bei mäßigen Dichten eine Ausweitung des Linienprofils bedingt, die nicht zu vernachlässigen sein sollte und ebenfalls mit wachsender Dichte zunimmt. Die beiden genannten Abweichungen können sich teilweise kompensieren.

Einführung

Eine Möglichkeit zur Information über die Eigenschaften des Plasmas bietet die Ausmessung des Profils der H -Linien. Die der Messung bequem zugänglichen Balmer-Linien spalten im elektrischen Feld linear auf und zeigen daher im Plasma unter dem Einfluß des Mikrofeldes eine charakteristische Intensitätsverteilung symmetrisch zum Linienschwerpunkt. Diese Linienverbreiterung ist ein Spezialfall der allgemeinen Erscheinung der Druckverbreiterung.

Das Problem der Druckverbreiterung ist komplex und die theoretische Erfassung entsprechend verwickelt, — jedenfalls gilt dies für die allgemeine Formulierung, wie sie beispielsweise in den grundlegenden Arbeiten von BURCKHARDT, HOLTSMARK, HOLSTEIN, LENZ, LINDHOLM, LORENTZ, MARGENAU, SPITZER und WEISSKOPF¹⁻⁹ durchgeführt und

¹ BURCKHARDT, G.: Z. Physik **115**, 592 (1940).

² HOLTSMARK, J.: Ann. Phys. **58**, 577 (1919). — Phys. Z. **20**, 162 (1919); **25**, 73 (1924).

³ HOLSTEIN, T.: Phys. Rev. **79**, 744 (1950).

⁴ LENZ, W.: Z. Physik **80**, 423 (1933).

⁵ LINDHOLM, E.: Ark. Mat., Astronom. Fys., Ser. B **28**, 3 (1941); Ser. A **32**, 17 (1945).

⁶ LORENTZ, H. A.: Versl. Amst. Acad. **14**, 518, 577 (1905).

⁷ MARGENAU, H.: Phys. Rev. **40**, 387 (1932). — Rev. Mod. Phys. **8**, 22, 398 (1936).

⁸ SPITZER, L.: Phys. Rev. **55**, 699 (1939); **56**, 39 (1939); **58**, 348 (1940).

⁹ WEISSKOPF, V.: Z. Physik **75**, 287 (1932). — Phys. Z. **34**, 1 (1933).

besonders klar und übersichtlich in der Darstellung von UNSÖLD¹⁰ zusammengefaßt wurde. Die für die folgenden Anwendungen wichtigen Grenzfälle der „Stoßverbreiterung“ und der „statistischen Verbreiterung“ lassen sich jedoch relativ leicht übersehen.

Die Theorie der Stoßverbreiterung trägt der zeitlichen Begrenzung des „ungestörten Flugspektrums“ durch Stöße 2. Art oder Phasenverschiebungen Rechnung. Statistik und Fourier-Analyse dieser Vorgänge liefern eine Dispersionsverteilung, deren Halbwertsbreite durch Dichte und Temperatur der Träger bestimmt ist.

Während für die Stoßverbreiterung der zeitliche Ablauf der Störung entscheidend ist, erfaßt die statistische Verbreiterung gerade denjenigen Teil der Ausstrahlung, für den die zeitlich bedingte Verbreiterung gegenüber der Linienverschiebung selbst vernachlässigbar ist. Das Profil dieses „Störpektrums“ ergibt sich aus der Überlagerung

$$\sum S_i(\Delta_i \lambda), \quad (1)$$

wo

$$\Delta_i \lambda = a_i \cdot e \cdot F \quad (2)$$

mit der Feldstärke eF und der Stark-Effektkonstanten a_i der i -ten Komponente gilt. Die Intensitätsverteilung S_i ist durch die Häufigkeitsverteilung der Feldeinwirkung^{11, 12} bestimmt, — adiabatisches Verhalten und homogenes Feld vorausgesetzt. Beide Annahmen sind für die interessierenden Bereiche angenähert erfüllt¹⁰. Das Problem der statistischen Verbreiterung reduziert sich damit auf die Theorie des Mikrofeldes, eine Frage, die von HOLTSMARK gelöst² und später hinsichtlich der numerischen Auswertung von VERWEIJ¹¹ und SCHMALJOHANN¹² verbessert wurde. Neuere Untersuchungen unter Berücksichtigung des Gibbsschen Wahrscheinlichkeitskoeffizienten^{13, 14} haben allerdings mit zunehmender Dichte bemerkenswerte Abweichungen von der Holtsmarkschen Theorie erkennen lassen.

Im Hinblick auf die Grenzfälle der statistischen und der Stoßverbreiterung lassen sich die einzelnen Stark-Effekt Komponenten der Spektrallinien in zwei Bereiche

$$\lambda_0 - \Delta_{gi} \lambda < \lambda < \lambda_0 + \Delta_{gi} \lambda$$

$$\lambda_0 - \Delta_{gi} \lambda > \lambda > \lambda_0 + \Delta_{gi} \lambda$$

¹⁰ UNSÖLD, A.: Physik der Sternatmosphären. Berlin: Springer 1955.

¹¹ VERWEIJ, S.: Diss. Amsterdam 1936.

¹² SCHMALJOHANN, P.: Diss. Kiel 1936.

¹³ ECKER, G.: Z. Naturforsch. **12**, 346 (1957).

¹⁴ ECKER, G.: Z. Physik **148**, 593 (1957) im folgenden mit I bezeichnet.

unterteilen, wo

$$\Delta_{gi}\lambda = \frac{v^2}{4\pi^4 C_i} \cdot \frac{\lambda_0^2}{c} \quad (3)$$

gilt, wenn v die Geschwindigkeit der Störteilchen, λ_0 die Wellenlänge der unverschobenen Linie, c die Lichtgeschwindigkeit bezeichnet und C_i durch

$$\Delta\nu = \frac{C_i}{r^2} \quad (4)$$

bestimmt und daher nach (2) mit $ea_i c/\lambda_0^2$ identisch ist. $\Delta_{gi}\lambda$ entspricht der Linienverschiebung, wie sie durch ein Teilchen im Abstand des Weißkopfschen Radius

$$r_{wi} = \frac{2\pi^2 C_i}{v} \quad (5)$$

verursacht wird. Der Linienkern innerhalb $\Delta_{gi}\lambda$ soll im wesentlichen der Stoßverbreiterung folgen, der Linienbereich außerhalb von $\Delta_{gi}\lambda$ der statistischen Theorie.

Infolge der Geschwindigkeiten ist $\Delta_{gi}\lambda$ für Elektronen im Verhältnis der Massen M/m größer als für Ionen, deren Grenzverschiebung $\Delta_{gi}\lambda$ bei allen Stark-Komponenten von H_α bis H_δ selbst bei Temperaturen bis zu 10^5 C° die Größenordnung Å kaum erreicht. Die Ionenverbreiterung ist daher bis in den Doppler-Kern hinein „statistisch“ zu beschreiben. Die Grenzverschiebung der Elektronen liegt dagegen im allgemeinen außerhalb des interessierenden Bereiches. Der Einfluß der Elektronen gehorcht der Stoßverbreiterung und wird meist als geringfügig vernachlässigt, so daß die Balmer-Linien als durch die Ionen statistisch verbreitert erscheinen.

Auf dieser Basis hat HOLTSMARK die Halbwertsbreite der Spektrallinien aus seiner Theorie des Mikrofeldes bestimmt. Indem zur Vereinfachung das wirkliche Aufspaltungsbild durch konstante Intensitätsverteilung ersetzt wird, erhält man für die Halbwertsbreite

$$\lambda_m^* = 2,5 \cdot a_m \cdot e \cdot F_0 \quad (6)$$

oder wegen

$$F_0 = 2,6 \cdot n^{\frac{2}{3}}$$

die Beziehung

$$\lambda_m^* = 6,5 \cdot e \cdot a_m \cdot n^{\frac{2}{3}}$$

zwischen der Trägerkonzentration n , der Halbwertsbreite λ^* und der maximalen Stark-Effekt konstanten a_m .

Die Voraussetzung konstanter Intensität zwischen den Grenzkomponenten gibt natürlich nur eine erste Näherung, — und zwar gilt das um so mehr, als die äußersten Komponenten fast verschwindende

Intensität besitzen. Der Vorschlag von FOWLER, ATKINSON und MARX¹⁵, die Grenzkomponenten durch die beiden äußersten Komponenten merklicher Intensität (Index s)

$$\lambda_s^* = 6,5 \cdot e \cdot a_s \cdot n^{\frac{2}{3}}$$

zu ersetzen, ist daher zweifellos als Fortschritt zu werten. Jedoch bleibt auch dieses Vorgehen mit unkontrollierbarer Unsicherheit behaftet, die besonders bei H_α und H_γ mit ihren intensitätsstarken unverschobenen Komponenten erheblich ist.

Die Überlagerung der einzelnen Stark-Effekt-komponenten gemäß VERWEIJ¹¹ und SCHMALJOHANN¹² ermöglicht genauere Rückschlüsse aus dem Gesamtvergleich des gemessenen und berechneten Linienprofils. Abgesehen von den Anwendungen auf dem astrophysikalischen Sektor und den Untersuchungen an „shock-wave-tubes“ in Michigan^{*} und Oklahoma¹⁵ konnten Mitarbeiter von LOCHTE-HOLTGREVEN^{16,17,18} diese Methodik mit gutem Erfolg zur Ausmessung des von MAECKER¹⁹ und LOCHTE-HOLTGREVEN entwickelten wasserstabilisierten Hochstrombogens verwenden. Auch Funkenuntersuchungen von CRAGGS und HOPWOOD²¹ sowie HUXFORD und OLSEN²⁰ benutzen dieses Verfahren, wobei allerdings zwischen den berechneten Profilen Diskrepanzen bestehen, die l. c.²⁰ diskutiert sind. Die Ergebnisse²⁰ unterscheiden sich ihrerseits wieder von den Resultaten¹² hinsichtlich des Gewichtungsfaktors 2 der σ -Komponenten. Sehr aufschlußreiche Untersuchungen wurden in neuerer Zeit von EDELS und CRAGGS²² am Wasserstoffgleichstrombogen bei Atmosphärendruck durchgeführt.

Kritik

Gewisse Besonderheiten des Ionendichteverlaufes, die FOWLER, ATKINSON und MARX¹⁵ bei der Anwendung der Holtsmarkschen Theorie beobachteten, gaben uns den Anreiz, die skizzierte Behandlung des Profils der Balmer-Linien erneut unter dem bereits in ²³ angekündigten Blickwinkel zu studieren.

* Siehe Literaturverzeichnis, Bericht Kolb, Fußnote S. 263.

¹⁵ FOWLER, R., W. ATKINSON u. L. MARX: Phys. Rev. **87**, 966 (1952).

¹⁶ JÜRGENS, G.: Z. Physik **134**, 21 (1952).

¹⁷ GRIEM, H.: Z. Physik **137**, 284 (1954).

¹⁸ HENKEL, W. D.: Z. Physik **137**, 295 (1954).

¹⁹ MAECKER, H.: Z. Physik **129**, 108 (1951); **136**, 119 (1953). — Ergebn. exakt. Naturw. **25**, 293 (1951).

²⁰ OLSEN, H. N., u. W. S. HUXFORD: Phys. Rev. **87**, 922 (1952).

²¹ CRAGGS, J. D., u. W. HOPWOOD: Proc. Phys. Soc. Lond. A **59**, 755 (1947).

²² EDELS, H., u. J. D. CRAGGS: Proc. Phys. Soc. Lond. A **114**, 574 (1951).

²³ ECKER, G.: Z. Naturforsch. **12a**, H. 6 (1957).

1. In I haben wir gezeigt, daß mit zunehmender Dichte merkliche Abweichungen von der Holtsmarkschen Theorie zu erwarten sind, deren Auswirkung auf das Linienprofil untersucht werden soll.

2. Wie bereits in ²³ auseinandergesetzt wurde, müssen wir mit zunehmender Dichte einen wachsenden Einfluß der Elektronenstoßverbreiterung erwarten. Es kann nicht die Absicht der vorliegenden Untersuchung sein, eine erschöpfende Behandlung der Überlagerung dieses Einflusses auf das statistische Linienprofil durchzuführen. Jedoch wollen wir versuchen, an Hand einer groben Abschätzung wenigstens die Größenordnung des Effektes zu überprüfen.

Das statistische Linienprofil

Wir beschränken unsere Diskussion auf die H_α - und H_β -Linie als wichtigste Vertreter einer Aufspaltung mit bzw. ohne unverschobene Komponente.

Das Aufspaltungsbild der Linien ist nach den bekannten Rechnungen von SCHWARZSCHILD und EPSTEIN durch

$$C_i = \frac{3\hbar n_i}{8\pi^2 m}$$

charakterisiert, wo die Übergangsquantenzahl n_i eine ganze Zahl ist. Die übrigen Bezeichnungen entsprechen dem Gebrauch. Setzt man Zahlenwerte ein und benutzt I folgend

$$\beta = \frac{F}{F_0}$$

so gilt

$$\Delta_i \lambda = 0,0192 \cdot \lambda^2 \cdot n_i \cdot e \cdot F_0 \cdot \beta = a_i \cdot e \cdot F_0 \cdot \beta.$$

Unter Verwendung von $\omega_\delta(\beta)$ aus I und $\gamma = \Delta \lambda / e F_0$ folgt für die von der i -ten Komponente innerhalb $d\gamma = d\lambda / e F_0$ emittierte Intensität

$$I_i \cdot \omega_\delta \left(\frac{\gamma}{a_i} \right) \cdot \frac{d\gamma}{a_i},$$

und durch Summation das Linienprofil

$$S(\gamma) = \sum_i \omega_\delta \left(\frac{\gamma}{a_i} \right) \cdot \frac{I_i}{a_i}. \quad (7)$$

Die relativen Werte von I_i sind aus den Rechnungen von SCHRÖDINGER²⁴ bekannt. Die Normierung

$$\sum_i I_i = 1$$

legt damit I_i absolut fest.

²⁴ SCHRÖDINGER, E.: Ann. Phys. **80**, 437 (1926).

Mit $\omega_\delta(\beta)$ ist auch das Linienprofil $S(\gamma)$ von dem Parameter δ abhängig, der nach I durch

$$\delta = \frac{1}{6\sqrt{\pi}} \left(\frac{k}{e^2} \frac{T_+ T_-}{T_+ + T_-} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot n^{-\frac{1}{2}} = 1,4 \cdot 10^3 \left(\frac{T_+ T_-}{T_+ + T_-} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot n^{-\frac{1}{2}} \quad (8)$$

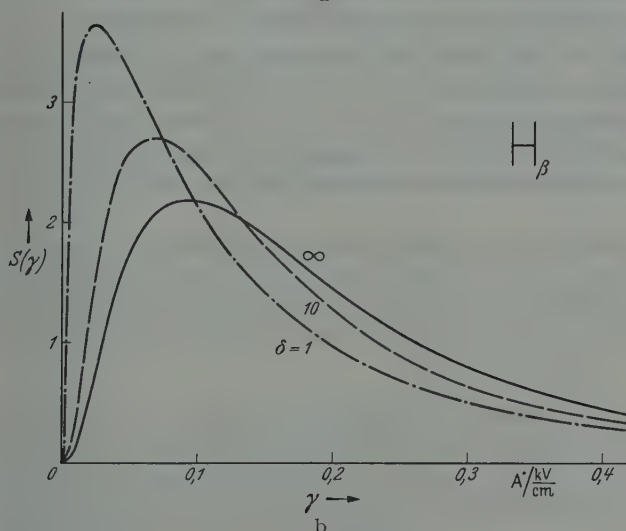
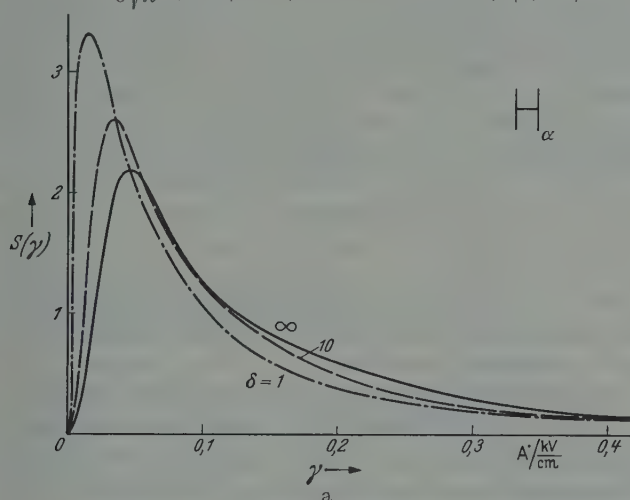


Fig. 1a u. b. Der Einfluß des Gibbschen Wahrscheinlichkeitskoeffizienten auf die Form der H_α - und H_β -Linie für verschiedene Werte des Parameters δ . $\delta = 0$ entspricht dem Verweij-Schmaljohannischen Profil. Bezeichnungen s. Text

definiert ist. Zur Charakterisierung dieses Einflusses wurde (7) für $\delta = 1, 10, \infty$ ausgewertet. Das Ergebnis ist in Fig. 1a, b gegen γ aufgetragen.

Wollen wir zuverlässige Ionendichtebestimmungen aus dem Vergleich der theoretischen und experimentellen Profile gewinnen, so kann ersichtlich der Einfluß von δ nicht unbeachtet bleiben.

Der Gedanke ist naheliegend, die Berücksichtigung von δ zu umgehen, indem der Vergleich auf die äußeren Linienflügel beschränkt wird, wo der durch δ bedingte Unterschied mit wachsendem γ abnimmt. Dieser Ausweg ist jedoch nur wenig nützlich, da mit abnehmender Intensität das Profil $S(\Delta\lambda/eF_0)$ gegenüber Änderungen von F_0 immer unempfindlicher wird. Für feste Normierung gilt nämlich

$$\Delta S = -\frac{\Delta F_0}{F_0} \left\{ S + \gamma \frac{dS}{d\gamma} \right\}. \quad (9)$$

Danach wäre der Einfluß von δ in den äußeren Linienbereichen nur dann zu vernachlässigen, wenn $\Delta_\delta S$ — die durch δ bedingte Abweichung von $S(\gamma)$ — wesentlich schneller als S selbst abnähme. Fig. 1a, b liefert hierfür keine Anhaltspunkte und (7) läßt erkennen, daß dies auch nicht zu erwarten ist. Vielmehr zeigt (7), daß man sich wegen der unvermeidlichen Meßfehler $\Delta_M S$ bemühen muß, im Interesse einer genaueren Bestimmung von F_0 die in Fig. 1a, b wiedergegebenen inneren Bereiche der Linie soweit wie möglich mit heranzuziehen.

Die durch δ veränderte Situation läßt sich grob mit Hilfe der Halbwertsbreiten kennzeichnen. Sei γ_∞^* , γ_{10}^* , γ_1^* die Halbwertsbreite der Linien für Parameterwerte $\delta = \infty, 10, 1$. Sei ferner γ_m^* , γ_s^* die Linienbreite nach (6) bei Berücksichtigung aller² bzw. nur der intensitätsstarken Komponenten¹⁵, so gilt nach dem Vorgang

$$\left. \begin{array}{llllll} H_\alpha \rightarrow \gamma_\infty^* = 0,23 & \gamma_{10}^* = 0,19 & \gamma_1^* = 0,13 & \gamma_m^* = 0,55 & \gamma_s^* = 0,28 \\ H_\beta \rightarrow \gamma_\infty^* = 0,50 & \gamma_{10}^* = 0,42 & \gamma_1^* = 0,23 & \gamma_m^* = 0,53 & \gamma_s^* = 0,38, \end{array} \right\} \quad (10)$$

gemessen in $\text{\AA}/\frac{\text{kV}}{\text{cm}}$.

Ist die gemessene Linienbreite γ_M^* , so folgt aus (10), daß die Anwendung der Holtsmarkschen Näherung, ebenso wie die Benutzung des Verwejschen Profils, wegen $n \sim (\gamma^*)^{\frac{3}{2}}$ Abweichungen von 100% und mehr verursachen kann, je nachdem in welchem Bereich von δ wir uns befinden.

Bei der H_β -Linie wäre das Verwejsche Profil und die Holtsmarksche Näherung (γ_m^*) nur anwendbar, solange

$$n < n_1 = \left(\frac{T_+ T_-}{T_+ + T_-} \right)^{\frac{2}{3}}$$

gilt. Die Abweichungen nehmen mit der Dichte zu, um mit Annäherung an $n = 10^4 n_1$ auf mehr als 50% und bei $n = 10^6 n_1$ erheblich über 100% der Verweij'schen Werte hinauszuwachsen. Die Diskrepanzen sind noch stärker bei der H_α -Linie, was nicht weiter verwundert, da der Einfluß der intensitätsstarken unverschobenen Komponente in der Fig. 1a überhaupt nicht enthalten ist. Wir kommen auf diesen Punkt sogleich zurück.

Hinsichtlich der l.c.¹⁵ diskutierten Besonderheiten des Ionen-dichteverlaufes stellen wir fest, daß der nachgewiesene Einfluß von δ zur Deutung nicht ausreichen kann. Zwar sind die Effekte von hinreichender Größe, dagegen variieren sie zu langsam mit der Dichte.

Es drängt uns aus diesem Grunde — wie auch wegen der unvollständigen Behandlung der H_α -Linie — weiterhin den Einfluß der Elektronenstoßverbreiterung abzuschätzen.

Der Einfluß der Elektronenstoßverbreiterung auf das statistische Profil

Jede in der statistischen Theorie als scharf behandelte Linienkomponente wäre streng genommen als Intensitätsverteilung zu beschreiben. Spielen nur Strahlungsdämpfung und Doppler-Effekt eine Rolle, so hätte man die statistischen Profile mit einer Voigt'schen Verteilung zu falten. Soll die Elektronenstoßverbreiterung berücksichtigt werden, so ist eine weitere Faltung mit dem für diese Stoßeinwirkung charakteristischen Profil notwendig. Den Einfluß der Doppler-Verbreiterung können wir im folgenden gegenüber der Stoßverbreiterung vernachlässigen.

Es gilt also das Linienprofil zu finden, welches den einzelnen Stark-Komponenten unter dem Einfluß der Elektronenstöße zukommt. Die eingangs zitierten Arbeiten liefern in der adiabatischen „phase-shift-Näherung“ als wesentliches Ergebnis eine Dispersionsverteilung

$$\frac{\lambda^*}{2\pi} \frac{d\lambda}{(\lambda - \lambda_0)^2 + \left(\frac{\lambda^*}{2}\right)^2},$$

deren Halbwertsbreite durch Trägerdichte und Temperatur, sowie die Art der Wechselwirkung näherungsweise zu

$$\lambda^* = \frac{\lambda_0^2}{c} \cdot 4\pi^4 \cdot C_i^2 \cdot \frac{n}{v} \left\{ 0,923 + \ln \frac{r_0}{r_{wi}} \right\} \quad (11)$$

bestimmt ist¹⁰, wo

$$r_0 = (3/4\pi n)^{\frac{1}{3}}$$

etwa mit dem mittleren Abstand des aufpunktnächsten Teilchens

$$\bar{r}_1 = \Gamma(\frac{4}{3}) / (4\pi n/3)^{\frac{1}{3}}$$

identisch ist und $r_0/r_{wi} > 1$ vorausgesetzt wird.

Die Anwendung dieser Ergebnisse auf die Balmer-Linien im Plasma stößt jedoch aus folgenden Gründen auf Schwierigkeiten:

1. Wie wohl bekannt, zeigen die Wasserstofflinien nicht notwendig den linearen Stark-Effekt, wenn bereits eine Aufspaltung durch andere Einflüsse vorliegt. Ist die superponierte Störung wesentlich schwächer als die primäre, so gilt der quadratische, ist sie wesentlich stärker, so gilt der lineare Effekt. Das Übergangsgebiet läßt sich nicht in der Form (4) erfassen und wir müssen uns also zu einer Näherung entschließen. Da für die Verbreiterung der Elektronen überwiegend Passagen mit Stoßparameter kleiner als r_0 maßgebend sind, werden wir den linearen Effekt zugrunde legen. Dies sollte jedenfalls in dem Bereich der Fig. 1a, b eine brauchbare Näherung sein.

2. Den Untersuchungen zu (11) liegt die Annahme des Einzelstoßes zugrunde, während für unsere Anwendungen grundsätzlich gleichzeitige Passagen mehrerer Teilchen von Bedeutung sind. Diesem Umstand ist in (11) angenähert Rechnung getragen, indem die Integration über den Stoßparameter bei r_0 unter der Voraussetzung abgebrochen wurde, daß die Felder weiter entfernter Teilchen sich rasch kompensieren. Die Näherung ist um so brauchbarer, je besser $1/\eta_m = r_0/r_{wi} > 1$ (η_m kleinste Phasenstörung) erfüllt ist.

3. Wir wissen, daß sich Stöße adiabatisch beschreiben lassen, solange der Stoßparameter kleiner als der korrespondierende Weißkopfsche Radius (5) bleibt. Die Adiabasie ist daher im Bereich der statistischen Theorie gesichert. Außerhalb der Weißkopfschen Zone — und dieser Bereich liefert zur Elektronenstoßverbreiterung den überwiegenden Anteil — ist die Voraussetzung der Adiabasie nicht erfüllt, und es treten Übergänge zwischen benachbarten Energieniveaus auf. Wir können aber mit UNSÖLD¹⁰ diesen Übergängen einschließlich des Dreheffektes²⁵ genähert Rechnung tragen, wenn wir in der adiabatischen Rechnung ohne Dreheffekt eine mittlere Konstante

$$C = \frac{\sum_i I_i C_i}{\sum_i I_i}$$

verwenden. Hierdurch vereinfacht sich außerdem unser Problem, indem die Faltung nicht mehr für jede Stark-Effektkomponente gesondert, sondern direkt am Profil der Fig. 1a, b durchgeführt werden kann.

²⁵ SPITZER, L.: Phys. Rev. **58**, 348 (1940).

Es soll an dieser Stelle ganz klar ausgesprochen werden, daß wir mit dem in Punkt 1 bis 3 abgegrenzten Näherungsverfahren keineswegs Ergebnisse quantitativer Genauigkeit zu gewinnen hoffen. Jedoch dürfen wir eine Abschätzung erwarten, — die sich nicht entscheidend verbessern läßt, ohne eine grundlegende Erweiterung* der gesamten Theorie der Stoßverbreiterung, — ein Unternehmen, welches nicht in der Absicht der vorliegenden Untersuchung liegen kann.

Wir berechnen also das Profil S' unter Einschluß der Elektroneneinwirkung aus der Faltung

$$S'(\gamma) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(u) \cdot D(\gamma, I^*, u) du \quad (12)$$

der Funktion $S(u)$ nach (7) mit

$$D(\gamma, I^*, u) = \frac{I^*}{2\pi} \frac{1}{(\gamma - u)^2 + \left(\frac{I^*}{2}\right)^2},$$

wo

$$I^* = \lambda^*/e F_0$$

aus (11) bekannt ist. Daraus folgt dann

$$\left. \begin{aligned} I_{\alpha}^* &= 5,75 \frac{n^{\frac{1}{2}}}{v} \left\{ 0,923 + \ln \left(\frac{r_0}{r_w} \right)_{\alpha} \right\} \text{\AA} / \frac{\text{kV}}{\text{cm}} \\ I_{\beta}^* &= 22,3 \frac{n^{\frac{1}{2}}}{v} \left\{ 0,923 + \ln \left(\frac{r_0}{r_w} \right)_{\beta} \right\} \text{\AA} / \frac{\text{kV}}{\text{cm}} \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

mit

$$\left(\frac{r_0}{r_w} \right)_{\alpha} = \frac{1}{19,4} \frac{v}{n^{\frac{1}{2}}} \quad \left(\frac{r_0}{r_w} \right)_{\beta} = \frac{1}{52,5} \frac{v}{n^{\frac{1}{2}}}.$$

Die maschinelle Faltung muß punktweise durchgeführt werden. Da dies mit erheblichem Rechenaufwand verbunden ist, haben wir uns vorerst hinsichtlich $S(u)$ auf die Verweij'schen Profile ($\delta = \infty$) aus Fig. 1 a, b beschränkt. I^* wurde nach Gesichtspunkten der rechnerischen Zweckmäßigkeit und im Hinblick auf die experimentell interessierenden Bereiche zu

$$I_{\alpha}^* = I_{\beta}^* = \mu \cdot 5,52 \cdot 10^{-2} \text{\AA} / \frac{\text{kV}}{\text{cm}} \quad \text{mit} \quad \mu = 0; 1; 2; 4$$

* *Anmerkung bei der Korrektur:* Im März dieses Jahres ist an der Michigan University ein Technical Report zum Thema der Linienverbreiterung im Plasma erschienen, der mir durch die freundliche Vermittlung des Verfassers Dr. A. C. KOLB kürzlich zugänglich wurde. Neben einer interessanten kritischen Übersicht des gesamten Fragenkomplexes behandelt diese Arbeit das Problem der Bedeutung der Elektronenstöße mit größerer Allgemeinheit. Die gleiche Frage der Einwirkung der Elektronen auf das Linienprofil ist neuerdings auch mit Hilfe quantenmechanischer Methoden in allgemeiner Form von H. MARGENAU untersucht worden, dem ich für die Mitteilung der Ergebnisse vor der Veröffentlichung danke.

gewählt. Bei einer Temperatur von 10^4 C° entspricht dies nach (13) etwa den Dichtewerten

$$\left. \begin{array}{l} H_{\alpha} \rightarrow n = 0; \quad 4 \cdot 10^{15}; \quad 7 \cdot 10^{17}; \quad 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} \\ H_{\beta} \rightarrow n = 0; \quad 4 \cdot 10^{13}; \quad 6 \cdot 10^{14}; \quad 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}. \end{array} \right\} \quad (14)$$

Die Ergebnisse der Faltung zeigt Fig. 2a, b*.

In Anbetracht der Grenzen unserer Näherung verzichten wir auf eine quantitative Auswertung und Diskussion dieser Resultate, sondern begnügen uns mit folgender Feststellung:

Fig. 2a zusammen mit (14) läßt erkennen, daß die Elektronenstoßverbreiterung für die H_{α} -Linie schon bei Dichten von 10^{15} cm^{-3} eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielt, indem sie eine mit wachsender Dichte rasch zunehmende Verflachung des Profils bedingt und innerhalb des Bereiches (14) die Linienbreite mehr als verdoppelt. Die Anwendung der Holtsmarkschen Näherung (6) (gleichgültig ob mit a_m oder a_s) scheint ebenso wie die Auswertung der gemessenen Linienform mit Hilfe der statistischen Profile (Fig. 1a, b) in den genannten Dichtebereich bedenklich, wie der Vergleich der wiedergegebenen Kurven unmittelbar demonstriert. Der Effekt ist noch einschneidender im Fall der H_{β} -Linie, was letzten Endes auf die größeren Stark-Effektkonstanten C_i zurückzuführen ist. Zur Veranschaulichung vergleiche man die Kurven $\mu=1, 2, 4$ mit $\mu=0$ in Fig. 2b unter Beachtung von (14). Auch hier sollte die Anwendung der Holtsmarkschen Näherung (6) oder der rein statistischen Profile zu Irrtümern Anlaß geben.

Es ist in diesem Zusammenhang der Umstand von Interesse, daß die beiden durch δ und μ gekennzeichneten Einflüsse von gleicher Größenordnung, aber „entgegengesetztem Vorzeichen“ sind. Sie werden sich daher zum mindesten teilweise kompensieren, — ein Effekt, der vielleicht die Tatsache verständlich machen kann, daß die Anwendung der Holtsmarkschen und Verweijischen Näherung bisher brauchbare Resultate ergeben hat.

Was die Ionendichtebestimmungen¹⁵ anbetrifft, so übt die Elektronenstoßverbreiterung (μ) mit Sicherheit einen Einfluß aus, da es sich um Dichten der Größe 10^{16} bis 10^{17} cm^{-3} bei Temperaturen von

* Anlässlich des Berichtes auf der dritten internationalen Gaselektronikkonferenz (Venedig, Juni 1957) hat mich Herr Prof. LOCHTE-HOLTGREVEN dankenswerterweise auf die oben unter ¹⁷ zitierte interessante Arbeit von Herrn GRIEM aufmerksam gemacht. Herr GRIEM gibt in dieser Untersuchung unter anderem eine ähnlich begründete Abschätzung des Elektroneneinflusses. Insoweit sich seine Überlegungen auf die vorliegende Untersuchung anwenden lassen, besteht befriedigende Übereinstimmung. Die Fig. 2a und b zeigen darüber hinaus, daß der Einfluß der Elektronenstöße auch schon unterhalb der l. c. bestimmten Grenzdichten nicht zu vernachlässigen ist.

einigen 10^4 C° handeln soll. Die berechneten Abweichungen sind von ausreichender Größe und zeigen — im Gegensatz zum δ -Effekt — auch eine befriedigend starke Dichteabhängigkeit. Besondere Aufmerksamkeit verdient in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß nach (11) eine Abnahme der Elektronentemperatur eine scheinbare Zunahme der Dichte

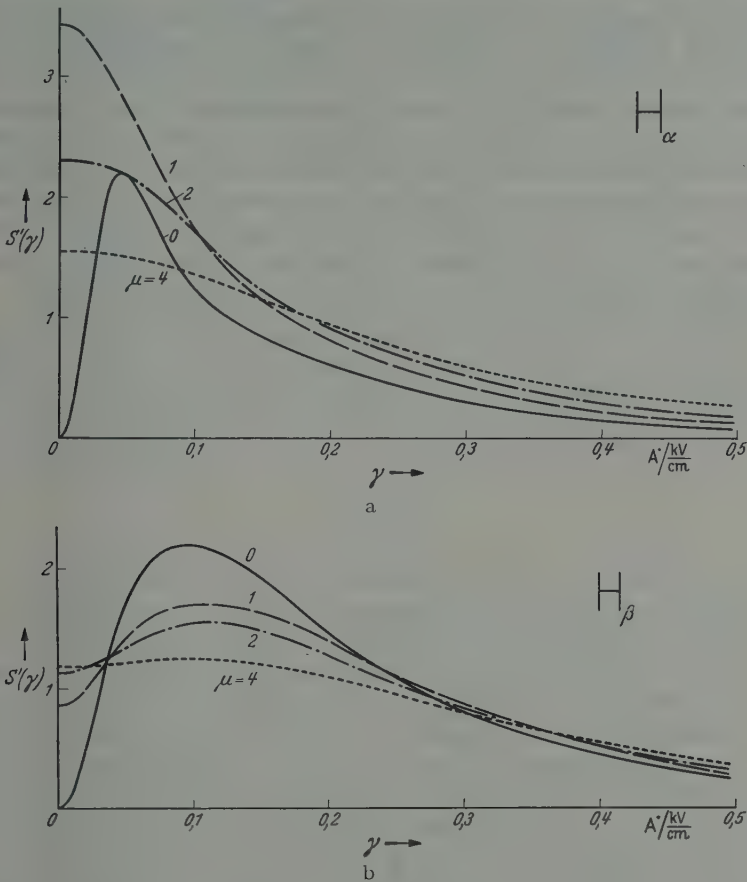


Fig. 2a u. b. Der Einfluß der Elektronenstoßverbreiterung auf das statistische Profil ($\mu=0$) der H_{α^-} - und H_{β} -Linie für verschiedene Parameterwerte μ . $\mu=0$ entspricht der Verweij-Schmaljohannschen Linienform. Bezeichnungen s. Text

vortäuschen kann, wenn man zur Auswertung der gemessenen Profile einfach die Holtsmarksche Näherung heranzieht. Hier bietet sich vielleicht eine zwanglose Deutung des beobachteten Ionisationsmaximums im Expansionsraum. Eine definitive Entscheidung dieser Frage scheitert jedoch vorläufig an der unzureichenden Sicherung der übrigen in die Theorie eingehenden Parameter.

Zusammenfassung

Der Einfluß des Gibbsschen Wahrscheinlichkeitskoeffizienten auf das statistische Linienprofil der H_α - und H_β -Linie wird bestimmt (δ). Es ergibt sich mit zunehmender Dichte eine beachtliche Verengung gegenüber dem Verweijsehen Profil. Gleichzeitig zeigt eine Abschätzung der Elektronenstoßverbreiterung, daß die Elektronenstöße schon bei mäßigen Dichten ($5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) eine nicht zu vernachlässigende Verflachung des Profils bedingen (μ). Es ist wahrscheinlich, daß die beiden gegenläufigen Effekte sich teilweise kompensieren. Eine allgemeine systematische Darstellung charakteristischer Liniendaten (beispielsweise der Halbwertsbreite) stößt auf Schwierigkeiten einerseits wegen des erheblichen Rechenaufwandes und andererseits wegen der gegenüber der ursprünglichen Holtsmarkschen Theorie vergrößerten Zahl der Parameter (n_+ , n_- , T_+ , T_-). Dennoch hoffen wir, in einer späteren Untersuchung über Fortschritte in dieser Richtung mitteilen zu können.

Aus dem Max-Planck-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M.

Untersuchungen über das Auftreten von hochfrequenten Schwingungen an einer Ionenquelle mit magnetischem Führungsfeld

Von

HEINZ KÜHN

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 16. Juli 1957)

Bei der Untersuchung einer Ionenquelle wurden hochfrequente Schwingungen um 1 MHz festgestellt. Die Frequenzabhängigkeit von der Anodenspannung ergab, daß die Schwingungen nur mit ganz bestimmten Frequenzen auftraten. Die Schwingungen werden als plasmaakustische Schwingungen gedeutet. Amplitudenmessungen dieser Schwingungen als Funktion der Anodenspannung und des Magnetfeldes werden mitgeteilt. Der Modulationsgrad des Ionenstromes ergab sich in H_2 zu 0,06% und in A zu 0,2%.

1. Einleitung

In einem kleinen Ionengenerator mit einer Beschleunigungsspannung von 80 kV wurde eine ältere magnetische Ionenquelle nach HEIL [1] in der Bauart von ARDENNE [2] benutzt. Messungen, die zur Ermittlung der günstigsten Betriebsparameter dienten, zeigten, daß der Ionenstrom mit einer Wechselstromkomponente überlagert war, ein Ergebnis, das im Gegensatz zu den Gasentladungsenquellen nicht erwartet wurde, obwohl ein Hinweis durch die Arbeit von VEENSTRA und MILATZ [3] gegeben war (siehe ferner ARDENNE [4]). Eine experimentelle Untersuchung derartiger Schwingungen hat nicht nur für Ionenquellen eine gewisse Bedeutung, sondern auch für alle ähnliche Elektrodensysteme, wo Elektronenströme in starken Magnetfeldern zu Anwendung kommen (GUTHRIE und WAKERLING [5]). Um einen Überblick über die Art der Schwingungen zu erhalten, wurden die Frequenz und die Amplitude als Funktion verschiedener Betriebsbedingungen, die bei einer Ionenquelle von Bedeutung sind, bei den Gasen Wasserstoff und Argon gemessen. Auf die Wirkungsweise und Ausbeute der Ionenquelle wird nur so weit eingegangen, als es hier erforderlich scheint, da hierzu eine Reihe von Arbeiten [1], [2], ferner KISTEMAKER und DOUWES DEKKER [3a] existiert.

2. Versuchsanordnung

Das Elektrodensystem der Ionenquelle — die vakuumtechnische Ausführung bestand aus Glas — ist aus der schematischen Fig. 1 zu ersehen, wo auch die Versuchsanordnung wiedergegeben wird. Der Ionisationsraum ($1,8 \times 0,5 \times 5,0 \text{ cm}^3$) wird durch die kastenförmige Anode A gebildet. Die beiden gegenüberstehenden Wolframdrähte K waren in Reihe geschaltet und wurden von Akkumulatoren gespeist. Der Kathodenabgriff befand sich in der Mitte der Verbindung der beiden

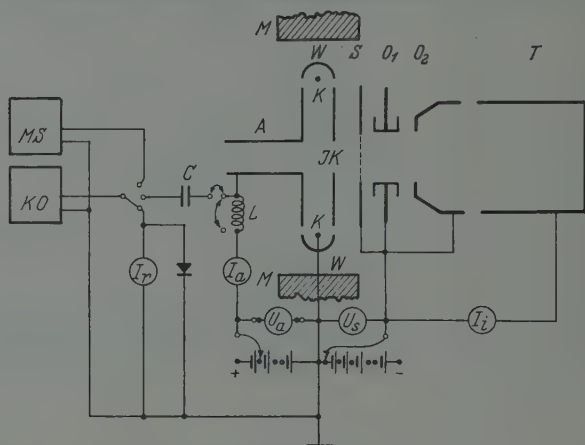


Fig. 1. Ionenquelle und Versuchsanordnung (schematisch). (Bezeichnung im Text)

Glühdrähte. Die Anodenspannung U_a wird von mehreren Anodenbatterien geliefert und über ein Milliampereometer der Anode zugeführt. In den Anodenkreis kann noch wahlweise eine Induktivität L (0,6 mH) geschaltet werden. Die beiden Elektroden W befanden sich auf Kathodenpotential. Parallel zu der Richtung der aus den Kathoden K austretenden Elektronen lag ein annähernd homogenes Magnetfeld, das durch einen Elektromagneten $M-M$ erzeugt wurde, dessen Speisung für sich ebenfalls mit Akkumulatoren erfolgte. Die Elektroden S und O_1, O_2 dienen zum Absaugen der Ionen bzw. zur Ionenführung. Zur Vereinfachung der Verhältnisse wurden O_1 und O_2 auf das Potential der Saug-elektrode gelegt, das von Anodenbatterien abgegriffen wurde. T ist der Auffänger. Auf das Anlegen einer Gegenspannung zur Vermeidung einer Fälschung der Ionenmessung durch Sekundärelektronen wurde verzichtet. JK ist die Austrittsöffnung für die Ionen.

Der Nachweis der Schwingungen kann in üblicher Weise über einen Kopplungskondensator C (10000 pF) mit einem Detektor und parallel geschaltetem Mikroampereometer zur Messung des hochfrequenten Richtstromes erfolgen. Da aber die Ergebnisse einer Messung bei einer derartigen Anordnung sehr von der Schwingungsform abhängen,

wurde diese Methode nur zu orientierenden Vorversuchen benutzt. Die Anordnung erwies sich allerdings als sehr bequem. Die Messung der relativen Hochfrequenzamplitude und der Frequenz wurde mit einem breitbandigen Kathodenstrahloszillographen (Philips GM 5664 X) durchgeführt. Die hiermit gewonnenen Ergebnisse werden in den Figuren wiedergegeben. Die Frequenz wurde durch Vergleich mit einem Meßsender gemessen.

Wasserstoff bzw. Argon von handelsüblichem Reinheitsgrad wurden direkt in die Ionenquelle eingeleitet. Eine Druckmessung unmittelbar in der Nähe der Ionenquelle war aus äußeren Gründen nicht möglich und erfolgte mit einem Penning-Manometer am Ende des Beschleunigungsrohres des Ionengenerators.

3. Meßergebnisse

In der Fig. 2a wird der Elektronenstrom I_a als Funktion der Anodenspannung U_a bei konstantem Magnetfeld (450 Gauß) und konstantem

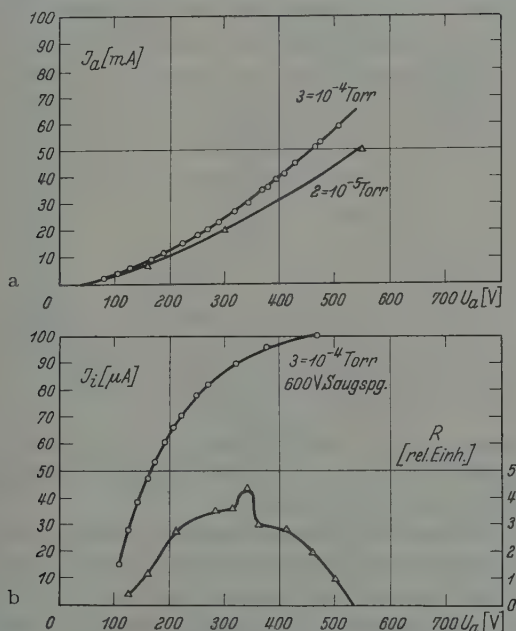


Fig. 2 a u. b. Elektronenstrom I_a , Ionenstrom I_i und Hochfrequenzamplitude R als Funktion der Anodenspannung U_a . (Gasart H_2 , $p = 3 \cdot 10^{-4}$ Torr, Magnetfeld 450 G, Saugspannung U_s 600 V, Heizstrom 3,6 Amp)

Heizstrom (3,6 Amp) bei zwei verschiedenen Gasdrucken (etwa $2 \cdot 10^{-5}$ und $3 \cdot 10^{-4}$ Torr H_2) wiedergegeben. Aus der Fig. 2b entnimmt man den dazugehörigen Ionenstrom I_i und die Hochfrequenzamplitude R . Mit einem merklichen Auftreten der Raumladungskompensation durch

die positiven Gasionen setzt ein meßbarer Ionenstrom und eine hochfrequente Schwingung ein. Die Ionenabsaugspannung betrug 600 V. Eine Einsattlung der Strom-Spannungscharakteristik (Fig. 2a) konnte nicht festgestellt werden. Auf dem Bildschirm des Oszillographen wurde

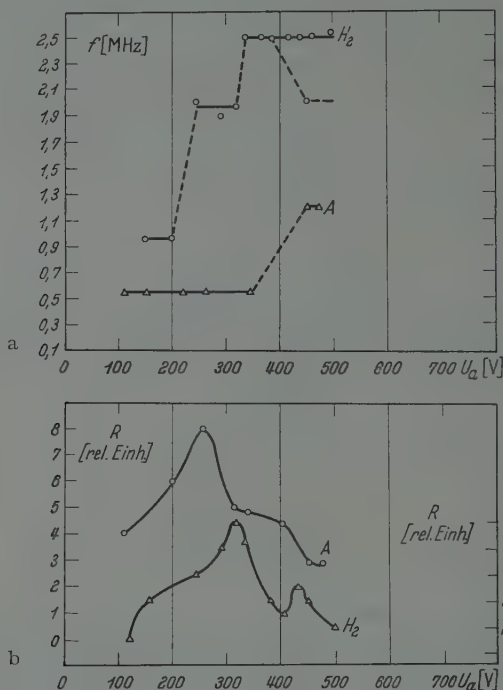


Fig. 3 a u. b. Die Frequenz f und Amplitude R der hochfrequenten Schwingungen als Funktion der Anodenspannung U_a in Wasserstoff und Argon. ($p = 3 \cdot 10^{-4}$ Torr, Magnetfeld 450 G, Heizstrom 3,6 Amp, Kathode, Saugspannungselektrode und Auffänger waren geerdet)

dabei im allgemeinen ein dem Rauschen ähnliches Hochfrequenzgemisch beobachtet. Nur unter ganz besonderen Bedingungen traten dabei periodische Schwingungen auf.

In der Fig. 2b sind die Amplituden des Frequenzgemisches aufgetragen. Das Auftreten von harmonischen Schwingungen und deren Frequenz sind als Funktion der Anodenspannung in der Fig. 3 wiedergegeben. Die gestrichelten Übergangslinien in Fig. 3a deuten das auf dem Bildschirm nicht auflösende Hochfrequenzgemisch an. Wie man aus der Fig. 3a entnimmt, wurden bei Wasserstoff im Bereich der Meßgenauigkeit die Frequenzen $1 \times 0,96$ MHz und $2 \times 0,96$ MHz gemessen. Die Frequenz $3 \times 0,96$ MHz fällt außerhalb des Fehlerbereiches von 2,5 MHz. Bei Argon wurde als tiefste Frequenz 0,55 MHz gemessen. Die doppelte Frequenz hiervon fällt noch in den Fehlerbereich der

gemessenen Frequenz von 1,2 MHz. Die dazugehörigen Amplituden sind in der Fig. 3b wiedergegeben. Das Magnetfeld betrug 450 Gauß, der Gasdruck etwa $3 \cdot 10^{-4}$ Torr und der Heizstrom 3,6 Amp. Die Saugspannungselektrode und die Kathode waren geerdet.

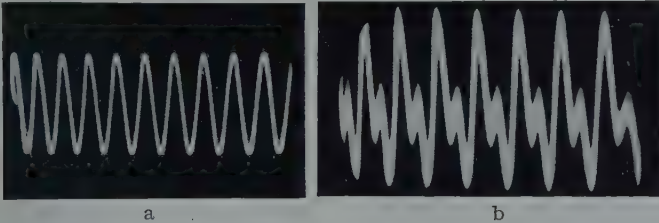


Fig. 4 a u. b. Oszillogramme der Hochfrequenzschwingungen in H_2 . (a und b bei verschiedenen Drucken)

Das Einschalten sowohl der Induktivität L in den Anodenkreis, als auch einer Kapazität (5000 pF) parallel zum Anodenkreis änderte die Amplitude, aber praktisch nicht die Frequenz der hochfrequenten Schwingungen. Ein derartiges Verhalten läßt darauf schließen, daß die Schwingungen nicht durch den äußeren Versuchsaufbau hervorgerufen wurden.

In der Fig. 4 sind einige oszillographische Aufnahmen der so erhaltenen Schwingungen wiedergegeben. In Fig. 4b handelt es sich

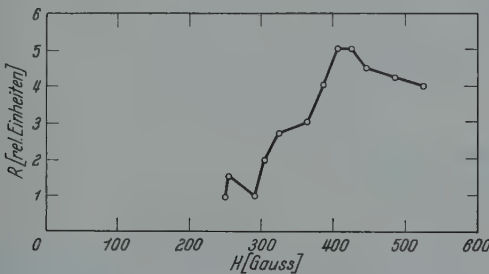


Fig. 5. Die Schwingungsamplitude als Funktion des Magnetfeldes. (Gasart H_2 , $p = 3 \cdot 10^{-4}$ Torr, U_a 350 V, Heizstrom 3,6 Amp, Kathode, Saugspannungselektrode und Auffänger waren geerdet)

offenbar um die Zusammensetzung zweier Schwingungen, wobei die eine Schwingung die doppelte Frequenz und eine etwas größere Amplitude als die andere besitzt. Bei etwa 450 V Anodenspannung (Fig. 3a) scheint bei der Frequenzabhängigkeit eine Doppeldeutigkeit aufzutreten. Irgendwelche Ursachen hierzu konnten nicht festgestellt werden (siehe hierzu auch Fig. 4b!). Die Amplitude der Schwingungen als der Funktion der Anodenspannung besitzt bei gegebenem Magnetfeld einen ausgesprochenen Resonanzcharakter. Das gleiche gilt für die Amplitudenabhängigkeit vom Magnetfeld bei konstanter Anodenspannung (Fig. 5). Das Amplitudenmaximum verschiebt sich bei höheren

Anodenspannungen nach höheren magnetischen Feldstärken (Fig. 6). Ein Einfluß der Ionensaugspannung auf die Frequenz wurde in dem untersuchten Spannungsbereich nicht festgestellt. Ein geringer Einfluß auf die Lage des Maximums der Amplitude der Schwingungen ist vorhanden und in der Fig. 6 wiedergegeben.

Infolge der Schwingungen in der Ionenquelle war dem Ionengleichstrom eine Wechselstromkomponente überlagert. Der Anteil dieser Ionenwechselstromkomponente wird zweckmäßigerweise durch den

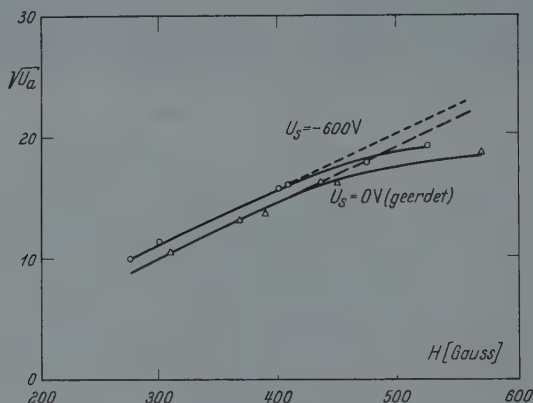


Fig. 6. Die Quadratwurzel der Anodenspannung U_a als Funktion des Magnetfeldes H bei der maximalen Schwingungsamplitude. (Gasart A, $p = 3 \cdot 10^{-4}$ Torr, Heizstrom 3,6 Amp)

„Modulationsgrad“ γ (siehe z.B. ARDENNE [4]) ausgedrückt, wobei γ wie folgt definiert werden kann:

$$\gamma = \Delta I_i / I_i;$$

dabei sind I_i der mittlere gemessene Gesamtionenstrom und ΔI_i die Ionenwechselstromkomponente, die über einen 80 k Ω Widerstand mittels eines Kathodenstrahloszillographen bestimmt wurde, unter Berücksichtigung der Kapazität des Auffängers und der Zuleitungen (etwa 150 pF).

Die maximalen Werte von γ sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

Gasart	Druck	Modulationsgrad %
H ₂	$5 \cdot 10^{-4}$ Torr	0,06
Ar	$5 \cdot 10^{-4}$ Torr	0,2

4. Diskussion

Die Werte der gemessenen Frequenzen weisen auf Plasmaschwingungen hin. Dies wird ferner bekräftigt durch die Unabhängigkeit der Frequenz von dem äußeren elektrischen Kreis.

Von besonderer Bedeutung bei Plasmaschwingungen ist die Kenntnis der Elektronen- bzw. Ionenraumladung, die aus äußeren Gründen nicht gemessen werden konnten. Die Raumladung, die dem injizierten Elektronenstrom entspricht, läßt sich sehr grob abschätzen aus

$$N_e = \frac{I_a \cdot a}{e \cdot v \cdot F} \quad (1)$$

[N_e Anzahl der Elektronen/cm³, I_a Elektronenstrom, e Elementarladung, v Geschwindigkeit der Elektronen, F Querschnitt des Ionisationsraumes (0,9 cm²).]

Die Konstante a gibt dabei an, wie oft ein Elektron zwischen den beiden Kathoden hin- und herpendelt. Sie wurde in der üblichen Weise aus dem Abstand der beiden Kathoden und der Gleichung

$$I_i = s_0 / p_0 \cdot p \cdot l(p) \cdot I_a \quad (2)$$

zu $a \approx 15$ bestimmt (für Wasserstoff).

(I_i Ionenstrom, s_0 mittlere differentiale Ionisation in dem gegebenen Spannungsbereich bei einem Druck p_0 , p Druck innerhalb der Ionenquelle, l mittlere wirksame Weglänge der Elektronen.)

Die Gültigkeit der Gl. (2) war nicht streng erfüllt, was aber im Rahmen der an sich schon groben Abschätzung für N_e ohne Bedeutung ist.

Wenn wir für die Geschwindigkeit eine Anodenspannung $U_a = 300$ V zugrunde legen, dann erhalten wir bei einem Elektronenstrom von 30 mA eine Elektronenkonzentration $N_e = 10^{10}$ Elektronen/cm³. Nehmen wir das Vorhandensein eines Plasmas an, so können wir für die Iondichte N_i denselben Wert setzen. Allerdings dürften die Sekundärelektronen bei der Bildung eines Plasmas eine wesentliche Rolle spielen.

Die Elektronenraumladung ρ kann mit dem magnetischen Führungsfeld H und der Anodenspannung U_a verknüpft werden durch:

$$\rho \sim H / \sqrt{U_a}. \quad (3)$$

Für die Frequenz der Ionenschwingungen erhält man die Gleichung:

$$f_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{4\pi e^2 N_i}{M_i}} \cdot \sqrt{\frac{1}{1 + \left(\frac{L_i}{D}\right)^2}}. \quad (4)$$

(Siehe hierzu TONKS und LANGMUIR [6], ferner ROMPE und STEENBECK [7] und ARDENNE [4].)

Die Gruppengeschwindigkeit der Welle ist gegeben durch:

$$v_g = \sqrt{\frac{k T_e}{M_i}} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{1 + \left(\frac{D}{L_i} \right)^2} \right)^3} \quad (5)$$

und die Phasengeschwindigkeit v_p

$$v_p = \sqrt{\frac{k T_e}{M_i}} \cdot \sqrt{\frac{1}{1 + \left(\frac{D}{L_i} \right)^2}} \quad (6)$$

[M_i Ionenmasse, k Boltzmann-Konstante, L_i Bereich der Schwingungen (cm), T_e Elektronentemperatur, D Debye-Radius mit $D = \sqrt{k T_e / 4 \pi e^2 N_i}$.]

Für $L_i \gg D$ wird $v_p = v_g$ und man erhält die sog. plasmaakustischen Schwingungen, deren Grundfrequenz sich ergibt zu:

$$f = \frac{v}{\lambda} = \frac{1}{\lambda} \cdot \sqrt{\frac{k T_e}{M_i}}, \quad (7)$$

wobei die Wellenlänge λ mit der Ausdehnung und Form des Plasma-gebietes zusammenhängt.

Als Grenzfrequenz für die Ionenschwingung ($L_i \ll D$) würden wir mit $N_i = 10^{10}$ Ionen/cm³ in Wasserstoff $2,1 \cdot 10^7$ Hz und in Argon $3,3 \cdot 10^6$ Hz erhalten. Da aber die gemessenen Frequenzen um eine Größenordnung tiefer liegen und die Frequenz unabhängig von der Saugspannung U_s ist, die ja N_i ändern würde, ist anzunehmen, daß es sich um plasmaakustische Schwingungen handelt. Dies gilt um so mehr, da die Frequenz bei reinen Ionenschwingungen mit steigender Spannung nach Gl. (3) abnehmen sollte, eine wesentliche Änderung von L_i/D ist in dem in Frage kommenden Bereich nicht anzunehmen.

Eine Untersuchung der Frequenz als Funktion des Magnetfeldes führte zu nicht befriedigenden Ergebnissen. Eine Abschätzung der Frequenz bei den plasmaakustischen Schwingungen setzt die Kenntnis der Ausdehnung des Plasmas und der Elektronentemperatur voraus, beides Größen, die nicht näher bekannt sind. (Bei einem Plasma mit einer Elektronentemperatur von 10^4 °K und einem Gebiet, das eine Eigenschwingung besitzt, welches einer Wellenlänge von 1 cm entspricht, beträgt die plasmaakustische Frequenz etwa 1 MHz in Wasserstoff.)

Die Frequenzkonstanz in den einzelnen Bereichen kann vielleicht dadurch erklärt werden, daß das Plasma versucht, seine Form und seine Elektronentemperatur beizubehalten.

Es scheint interessant, die Amplitude in Verbindung mit der primären Elektronenraumladung zu setzen. Die Lage der Resonanzstelle ist in dem Spannungsbereich bis 300 V (Fig. 6) unabhängig von der

Raumladung der primären Elektronen. Ein Absaugen der positiven Ionen stört das Gleichgewicht im Plasma, was sich in einer Verschiebung der Resonanzstelle nach geringeren primären Elektronenraumladungen äußert. Es scheint demnach, daß die primären Elektronen nicht wesentlich zu den Plasmaeigenschaften beitragen.

Für die Verwendung einer Ionenquelle kann das Auftreten von Plasmaschwingungen wegen der Ionenmodulation störend sein. Durch geeignete Wahl der Betriebsbedingungen ist es möglich, wie aus den Untersuchungen hervorgeht, diese weitgehend zu vermeiden.

Für die Gelegenheit zur Durchführung dieser Arbeit danke ich Herrn Prof. Dr. B. RAJEWSKY herzlich.

Literatur

- [1] HEIL, H.: Z. Physik **120**, 212 (1943). — [2] ARDENNE, M. v.: Phys. Z. **43**, 91 (1942). — [3] VEENSTRA, P. C., u. J. M. W. MILATZ: Physica, Amsterdam **16**, 582 (1950). — [3a] KISTEMAKER, J., u. H. L. DOUWES DEKKER: Physica, Amsterdam **16**, 209 (1950). — [4] ARDENNE, M. v.: Tabellen der Elektronenphysik, Ionenphysik und Übermikroskopie, Bd. 2. Berlin 1956. — [5] GUTHRIE, A., and R. K. WAKERLING: The Characteristics of Electrical Discharges in Magnetic Fields. New York 1949. — [6] TONKS, L., and I. LANGMUIR: Phys. Rev. **33**, 195 (1929). — [7] ROMPE, R., u. M. STEENBECK: Ergebn. exakt. Naturw. **18**, 257 (1939).
-

Aus der Versuchsanstalt der Fried. Krupp WIDIA-Fabrik, Essen

Theorie der Blochwandwölbung mit Streufeldeinfluß

Von

HORST-DIETRICH DIETZE

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 22. Juli 1957)

Die Theorie der Anfangspermeabilität, des ΔE -Effekts und der Koerzitivkraft nach dem Wölbungsmodell von KERSTEN setzt für die Orientierungen der Haftstellen für die Blochwände voraus, daß bei der Auswölbung kein Streufeld auftritt. Hier wird untersucht, welchen Einfluß Wandwölbungen mit Streufeld auf die Anfangspermeabilität haben. Es ergibt sich, daß bei Wandwölbungen mit Streufeld der Temperaturgang der Anfangspermeabilität merklich verändert wird. Insbesondere werden die Verhältnisse bei Eisen untersucht.

1. Einleitung

In drei Arbeiten hat KERSTEN [1], [2], [3] einen neuen Elementarvorgang der Magnetisierungsänderung diskutiert, der bis dahin übersehen wurde. Die bis zu diesen Arbeiten betrachteten Vorgänge der Magnetisierungsänderung waren Drehprozesse und Verschiebungen der Blochwände, die aber hierbei eben bleiben. Krümmungen der Wände führen im allgemeinen zu starken Streufeldern, die daher energetisch ungünstig sind und nicht auftreten sollten. KERSTEN [1] zeigt nun, daß bestimmte Auswölbungen der Blochwände möglich sind, ohne daß eine magnetische Oberflächenbelegung und damit ein Streufeld auftritt. Dies ist immer dann der Fall, wenn die Differenz der beiden Magnetisierungsvektoren $\mathfrak{J}_s^{(1)}$ und $\mathfrak{J}_s^{(2)}$ in den benachbarten Bezirken senkrecht auf der Oberflächennormalen \mathfrak{n} der Blochwand steht, d.h. wenn die Bedingung

$$(\mathfrak{J}_s^{(1)} - \mathfrak{J}_s^{(2)}, \mathfrak{n}) = 0 \quad (1.1)$$

gilt. Diese Bedingung kann nur von zylinderförmigen Wänden erfüllt werden, deren Zylinderachse parallel dem Vektor $(\mathfrak{J}_s^{(1)} - \mathfrak{J}_s^{(2)})$ ist.

Damit nun solche Wandwölbungen unter dem Einfluß eines äußeren Magnetfeldes auftreten können, muß man annehmen, daß in dem ferromagnetischen Kristall Haftstellen in der Form eines „Lattenzaunes“ für die Blochwände existieren, deren „Latten“ gerade parallel zu den günstigen Zylinderachsen, d.h. parallel zu $(\mathfrak{J}_s^{(1)} - \mathfrak{J}_s^{(2)})$ der Auswölbung liegen. Als solche bieten sich nach dem Vorschlag von KERSTEN die in jedem Kristall vorhandenen Versetzungen an. Es ist jedoch noch

nicht geklärt, ob es genügend Versetzungen in der verlangten günstigen Orientierung gibt. Dies bedarf eingehender experimenteller Untersuchungen*. Ebenso muß noch die Frage der Haftfähigkeit einer Blochwand an einer Versetzung geklärt werden, obgleich dieses Problem für die Anfangspermeabilität und den ΔE -Effekt nicht von großer Bedeutung ist, da hierbei immer nur infinitesimale Auswölbungen betrachtet werden. Dagegen geht die Frage in die Theorie der Koerzitivkraft nach dem Wölbungsmodell entscheidend ein [3]. VICENA [4] hat zwar die Wechselwirkung zwischen ebener Blochwand und Versetzungen berechnet und daraus eine Theorie der Koerzitivkraft abgeleitet, jedoch liegt dieser Theorie ein anderes Modell zugrunde als der Theorie von KERSTEN.

Zur Berechnung der Anfangssuszeptibilität betrachtet KERSTEN [1] einen idealisierten Kristall, in dem die Blochwände parallel zueinander in einem Abstand b an solchen „Lattenzäunen“ aufgespannt sind, wobei der Abstand der Haftlinien gleichmäßig den Wert s haben soll (Fig. 1). Ohne äußeres Feld sind die Blochwände eben. Beim Anlegen

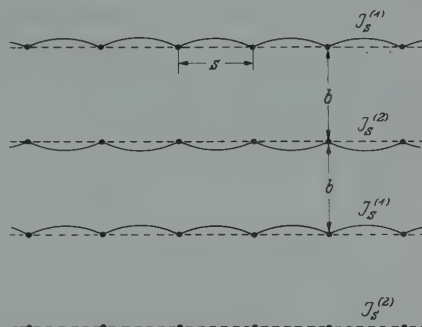


Fig. 1. Anordnung der Blochwände und Haftlinien zur Berechnung der Magnetisierungsänderung

eines äußeren Feldes werden sich die Blochwände auswölben, wie es etwa in Fig. 1 angedeutet ist. Die Größe der Auswölbung hängt dann von dem Gewinn an potentieller Energie der magnetischen Dipole im äußeren Feld gegenüber der Zunahme an Wandenergie ab. Aus der Größe der Auswölbung läßt sich unmittelbar der Zuwachs an pauschaler Magnetisierung berechnen, woraus dann die Anfangssuszeptibilität folgt. Für 90°-Wände berechnet KERSTEN [1] in dieser Weise für die Anfangssuszeptibilität**

$$\chi_a = \frac{1}{6} \frac{J_0 \sqrt{a}}{\mu_0 \sqrt{k T_c}} \frac{s^2}{b} \frac{J_s}{\sqrt{K_1}}. \quad (1.2)$$

Darin bedeuten J_s die spontane Magnetisierung bei der absoluten Temperatur T , J_0 die spontane Magnetisierung bei 0° K, K_1 die Kristallanisotropiekonstante, T_c die Curie-Temperatur, a die Gitterkonstante,

* Einige Überlegungen zu diesem Punkt werden in einer späteren Arbeit mitgeteilt [11].

** Wir rechnen hier in dem rationalen (4π -freien) System mit vier Grundeinheiten. Zum Beispiel gilt Induktion $B = \mu_0 H + J$ mit $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-9}$ Vsec/Acm = 1 G/Oe und Suszeptibilität $\chi = J/(\mu_0 H)$.

μ_0 die Induktionskonstante und k die Boltzmann-Konstante. Die Gl. (1.2) gilt für kubisch kristallisierende Metalle mit positiver Kristallanisotropie. Sie gilt aber auch bis auf einen unwesentlichen Zahlenfaktor für kubische Metalle mit negativer Kristallanisotropie. Betrachtet man b als temperaturunabhängig, dann steckt die Temperaturabhängigkeit der Anfangssuszeptibilität in dem letzten Faktor $J_s/\sqrt{K_1}$ der Gl. (1.2). KERSTEN [1], [2] hat nun gezeigt, daß sehr viele weichmagnetische Stoffe in der Anfangssuszeptibilität eine Temperaturabhängigkeit wie $J_s/\sqrt{K_1}$ haben. Sogar der Absolutwert wird mit plausiblen Werten von s und b durch die Gl. (1.2) beschrieben.

Die soeben skizzierte Theorie rechnet mit einer solchen Orientierung der Haftlinien, daß bei der Auswölbung keine magnetischen Oberflächenbelegungen auftreten. Da ohne weiteres nicht einzusehen ist, daß in der Natur nur in dieser Weise orientierte Haftlinien vorkommen, soll hier geprüft werden, welchen Einfluß auf die Anfangssuszeptibilität anders orientierte Haftlinien mit Blochwänden haben. Dabei beschränken wir uns auf den Fall von 90° -Wänden in einem kubischen Metall mit positiver Kristallanisotropie.

Bei der Auswölbung der Blochwand ohne Polbelegung ist von vornherein die geometrische Form der gewölbten Wand klar. Sie bildet den Teil der Oberfläche eines Kreiszylinders, wobei wir den Kreisbogen bei kleiner Auswölbung durch einen Parabelbogen annähern dürfen, ohne im Endergebnis eine Abweichung zu erhalten. Anders verhält es sich bei der Auswölbung mit Polbelegung. Hier müssen wir die Gestalt der Wand aus einem Variationsproblem bestimmen.

Eine weitere Schwierigkeit für die Rechnung ergibt sich aus der Tatsache, daß beim Auftreten eines Streufeldes die magnetischen Dipole im Kristallgitter aus ihrer kristallographischen Gleichgewichtslage ausgelenkt werden, und, da das Streufeld inhomogen ist, außer der magnetischen Flächenladung auf der Blochwand noch magnetische Raumladungen entstehen. Dieser Effekt ist so gerichtet, daß die Streufeldenergie herabgesetzt wird. Nach WILLIAMS, BOZORTH und SHOCKLEY [5] können wir dieses Auslenken der spontanen Magnetisierung aus der Gleichgewichtslage durch einen Suszeptibilitätstensor beschreiben. Wir haben also zur Berechnung der Streufeldenergie das Potentialproblem für ein anisotropes permeables Medium zu lösen, wobei noch in den beiden Bereichen, die durch die Blochwand getrennt sind, verschiedene Permeabilitäten gelten. Unter der Voraussetzung, daß wir uns die auftretende magnetische Flächenbelegung auf der ursprünglichen Ebene der nichtgewölbten Blochwand angeordnet denken, können wir das Potentialproblem allgemein lösen. Da wir nur infinitesimale Auswölbungen betrachten, wird diese Art der Näherung keinen Einfluß auf das Endergebnis haben.

Zur Berechnung der Wandwölbung haben wir die Energie, die aus dem Gewinn an potentieller Energie der spontanen Magnetisierung im äußeren Feld, der Zunahme an Wandenergie und der Streufeldenergie besteht, in bezug auf die geometrische Form der Wandwölbung zum Minimum zu machen. Dies ergibt eine Integralgleichung für die Gestalt der Auswölbung, deren Lösung sich angeben läßt. Zur Berechnung der Magnetisierungsänderung und Suszeptibilität werden wir dann wieder eine Anordnung der Blochwände wie in Fig. 1 wählen.

2. Formulierung des Problems

Wir betrachten ein kubisch kristallisierendes ferromagnetisches Metall mit positiver Kristallanisotropiekonstante K_1 . Die Vorzugsrichtungen der spontanen Magnetisierung liegen dann in den Würfelkanten.

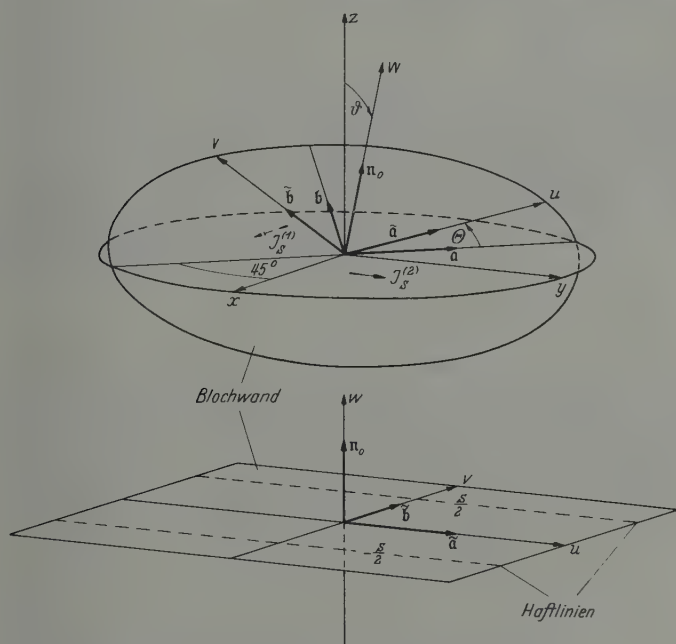


Fig. 2. Orientierung der Blochwand und Haftlinien

Das xyz -Koordinatensystem soll mit den Kristallachsen zusammenfallen (Fig. 2). Eine ebene 90° -Blochwand mit der Flächennormale n_0 trennt den Kristall in zwei spontan magnetisierte Hälften, wobei die Magnetisierung $j_s^{(1)}$ in positiver x -Richtung und $j_s^{(2)}$ in positiver y -Richtung weist. Die Blochwand soll durch den Koordinatenursprung gehen und so orientiert sein, daß kein Streufeld auftritt. n_0 muß also

senkrecht zu $(\mathfrak{S}_s^{(1)} - \mathfrak{S}_s^{(2)})$ sein:

$$(\mathfrak{S}_s^{(1)} - \mathfrak{S}_s^{(2)}, \mathfrak{n}_0) = 0. \quad (2.1)$$

\mathfrak{n}_0 fällt mit der w -Achse eines zweiten rechtwinkligen Koordinatensystems uvw zusammen, dessen u -Achse mit der Richtung der Haftlinien zusammenfällt. Die Haftlinien, an denen die Blockwand fixiert ist, sollen aus einer Schar von parallelen Geraden bestehen, die die v -Achse an den Stellen $\pm s/2, \pm 3s/2, \pm 5s/2, \dots$ schneiden.

Wir ermitteln nun die orthogonale Transformation zwischen den beiden Koordinatensystemen. Die Vektoren $\mathfrak{a}, \mathfrak{b}, \tilde{\mathfrak{a}}, \tilde{\mathfrak{b}}, \mathfrak{n}_0$ in Fig. 2 seien Einheitsvektoren. Es gelten dann im xyz -System die Darstellungen

$$\mathfrak{n}_0 = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \vartheta, \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \vartheta, \cos \vartheta \right), \quad (2.2)$$

$$\mathfrak{a} = \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0 \right), \quad (2.3)$$

$$\mathfrak{b} = [\mathfrak{n}_0 \mathfrak{a}] = \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} \cos \vartheta, -\frac{1}{\sqrt{2}} \cos \vartheta, \sin \vartheta \right), \quad (2.4)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\mathfrak{a}} &= \mathfrak{a} \cos \Theta + \mathfrak{b} \sin \Theta \\ &= \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} \cos \Theta - \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \vartheta \sin \Theta, \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \Theta - \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \vartheta \sin \Theta, \sin \vartheta \sin \Theta \right), \\ \tilde{\mathfrak{b}} &= -\mathfrak{a} \sin \Theta + \mathfrak{b} \cos \Theta \\ &= \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \Theta - \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \vartheta \cos \Theta, -\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \Theta - \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \vartheta \cos \Theta, \sin \vartheta \cos \Theta \right). \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \tilde{\mathfrak{a}} \\ \tilde{\mathfrak{b}} \end{aligned}} \right\}$$

Damit erhalten wir die Transformation

$$\begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} T_{11} &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (\cos \Theta + \cos \vartheta \sin \Theta), & T_{12} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\cos \Theta - \cos \vartheta \sin \Theta), \\ T_{13} &= \sin \vartheta \sin \Theta, \\ T_{21} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\sin \Theta - \cos \vartheta \cos \Theta), & T_{22} &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (\sin \Theta + \cos \vartheta \cos \Theta), \\ T_{23} &= \sin \vartheta \cos \Theta, \\ T_{31} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \vartheta, & T_{32} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \vartheta, & T_{33} &= \cos \vartheta. \end{aligned} \right\} \quad (2.8)$$

Wird jetzt ein äußeres Feld \mathfrak{H}_a in positiver x -Richtung eingeschaltet, so wird sich die Blochwand gemäß Fig. 3 auswölben. Die Kurvenform der Auswölbung soll durch die Funktion $f(v)$ beschrieben werden, womit die Normale der ausgewölbten Blochwand durch

$$n = \frac{1}{\sqrt{1 + f'^2(v)}} (n_0 - f'(v) \tilde{b}) \quad (2.9)$$

gegeben ist. Zur Berechnung der Anfangssuszeptibilität brauchen wir nur infinitesimale Auswölbungen zu betrachten, für die $|f'(v)| \ll 1$ sind. Daher dürfen wir statt (2.9) die Näherung

$$n \approx n_0 - f'(v) \tilde{b} \quad (2.10)$$

schreiben.

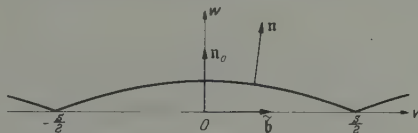


Fig. 3. Senkrechter Schnitt durch die ausgewölbte Blochwand

Wir berechnen die verschiedenen Änderungen der Energiebeträge infolge der Auswölbung bei vorgegebenem äußeren Feld \mathfrak{H}_a , wobei wir die Energie auf einen Periodizitätsstreifen der Breite s und die Längeneinheit in u -Richtung beziehen. Dabei können wir uns zur Berechnung der Anfangssuszeptibilität auf Glieder in \mathfrak{H}_a^2 beschränken. Zunächst haben wir eine Abnahme der potentiellen Energie der Dipole im äußeren Feld \mathfrak{H}_a von der Größe

$$E_p = -H_a J_s \int_{-\frac{s}{2}}^{\frac{s}{2}} f(v) dv. \quad (2.11)$$

Hier haben wir die Auslenkung der Magnetisierung aus der kristallographischen Gleichgewichtslage infolge des Streufeldes und des äußeren Feldes vernachlässigt (Anhang 8a), da dies Energierme mit höheren Potenzen in H_a ergibt. Außerdem nimmt die Wandenergie um den Betrag

$$\left. \begin{aligned} E_w &= \gamma_{90^\circ} \left\{ \int_{-\frac{s}{2}}^{\frac{s}{2}} \sqrt{1 + f'^2(v)} dv - s \right\} \\ &\approx \frac{1}{2} \gamma_{90^\circ} \int_{-\frac{s}{2}}^{\frac{s}{2}} f'^2(v) dv \end{aligned} \right\} \quad (2.12)$$

zu, wobei γ_{90° die Wandenergie pro Flächeneinheit ist. Schließlich wird im allgemeinen bei der Auswölbung noch ein Streufeld auftreten. Nur für $\Theta=0$ verschwindet dieses Streufeld, und es ergibt sich der von KERSTEN [1] behandelte Fall. Wie wir im nächsten Abschnitt zeigen

werden, gilt für die Streufeldenergie

$$E_s = \frac{J_s^2 A \sin^2 \Theta}{2 \mu_0} \int_{-\frac{s}{2}}^{\frac{s}{2}} \int_{-\frac{s}{2}}^{\frac{s}{2}} K(v, t) f'(v) f'(t) dv dt \quad (2.13)$$

mit

$$K(v, t) = \frac{1}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin \frac{2\pi n}{s} v \sin \frac{2\pi n}{s} t = \frac{1}{2\pi} \ln \left| \frac{\sin \frac{\pi}{s} (v+t)}{\sin \frac{\pi}{s} (v-t)} \right| \quad (2.14)$$

und

$$A = \frac{1}{\sqrt{1 + \chi^*}} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{1}{2} \chi^* (\cos \Theta + \cos \vartheta \sin \Theta)^2} + \sqrt{1 + \frac{1}{2} \chi^* (\cos \Theta - \cos \vartheta \sin \Theta)^2}}, \quad (2.16)$$

$$\chi^* = \frac{J_s^2}{2 \mu_0 K_1}.$$

Die gesamte Energieänderung lautet dann

$$E = E_p + E_w + E_s = -H_a J_s \int_{-\frac{s}{2}}^{\frac{s}{2}} f(v) dv + \frac{1}{2} \gamma_{90^\circ} \int_{-\frac{s}{2}}^{\frac{s}{2}} f'^2(v) dv + \left. \begin{aligned} &+ \frac{J_s^2 A \sin^2 \Theta}{2 \mu_0} \int_{-\frac{s}{2}}^{\frac{s}{2}} \int_{-\frac{s}{2}}^{\frac{s}{2}} K(v, t) f'(v) f'(t) dv dt. \end{aligned} \right\} \quad (2.17)$$

Hierin ist $f(v)$ nun so zu bestimmen, daß E ein Minimum wird, was auf eine Integralgleichung, die wir im Abschnitt 4 lösen werden, führt. Zunächst wenden wir uns der Berechnung der Streufeldenergie E_s zu.

3. Streufeldenergie

Zur Berechnung der Streufeldenergie schließen wir uns eng an die Betrachtungen von WILLIAMS, BOZORTH und SHOCKLEY [5] an. Die Schwierigkeit des Problems besteht darin, daß durch das Streufeld die magnetischen Dipole aus ihrer kristallographischen Gleichgewichtslage ausgelenkt und dadurch die magnetischen Flächenbelegungen abgebaut werden. Da das Streufeld inhomogen ist, bilden sich hierdurch magnetische Raumladungen. Dieser Effekt läßt sich durch einen Suszeptibilitätstensor $\underline{\chi}^*$ bzw. Permeabilitätstensor (Anhang 8a)

$$\underline{\mu}^* = \underline{1} + \underline{\chi}^* \quad (3.1)$$

beschreiben. Bezeichnen wir mit \mathfrak{S}_s immer die spontane Magnetisierung in der kristallographischen Gleichgewichtslage und mit \mathfrak{S} das Streufeld,

so ist die durch die Auslenkung der Dipole erzeugte zusätzliche Magnetisierung

$$\mathfrak{S} = \mu_0 \underline{\chi}^* \mathfrak{H}. \quad (3.2)$$

Damit ergibt sich für die magnetische Induktion

$$\mathfrak{B} = \mu_0 \underline{\mu}^* \mathfrak{H} + \mathfrak{S}_s. \quad (3.3)$$

Für magnetostatische Probleme gilt nun nach der Maxwell'schen Theorie

$$\text{rot } \mathfrak{H} = 0 \quad (3.4)$$

und

$$\text{div } \mathfrak{B} = 0. \quad (3.5)$$

Aus der letzten Gleichung folgt mit (3.3)

$$\text{div } \mu_0 \underline{\mu}^* \mathfrak{H} = -\text{div } \mathfrak{S}_s. \quad (3.6)$$

Da \mathfrak{S}_s immer die spontane Magnetisierung in der kristallographischen Gleichgewichtslage ist, ist $-\text{div } \mathfrak{S}_s$ nur an der Blochwand ungleich Null und beschreibt dort eine magnetische Flächenladung σ . Für unser Problem können wir uns diese Flächenladungen auf die uv -Ebene verschoben denken, da wir nur infinitesimale Auslenkungen betrachten.

Nach Anhang 8a gilt für die beiden Halbräume $w \leq 0$ die Permeabilität

$$\underline{\mu}^* = \begin{cases} \underline{\mu}_1^* & \text{für } w < 0, \\ \underline{\mu}_2^* & \text{für } w > 0 \end{cases} \quad (3.7)$$

und entsprechendes für die Suszeptibilität. Da für $w < 0$ \mathfrak{S}_s in positiver x -Richtung und für $w > 0$ in positiver y -Richtung weist, haben wir im $x\gamma z$ -System die Darstellung

$$\underline{\mu}_1^* = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \mu^* & 0 \\ 0 & 0 & \mu^* \end{pmatrix}, \quad \underline{\mu}_2^* = \begin{pmatrix} \mu^* & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \mu^* \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

mit

$$\mu^* = 1 + \chi^* = 1 + \frac{J_s^2}{2\mu_0 K_1}. \quad (3.9)$$

Mit der Transformation (2.7) erhalten wir im uvw -System

$$\underline{\mu}_1^* = \begin{pmatrix} \mu^* - \chi^* T_{11}^2, & -\chi^* T_{11} T_{21}, & -\chi^* T_{11} T_{31} \\ -\chi^* T_{11} T_{21}, & \mu^* - \chi^* T_{21}^2, & -\chi^* T_{21} T_{31} \\ -\chi^* T_{11} T_{31}, & -\chi^* T_{21} T_{31}, & \mu^* - \chi^* T_{31}^2 \end{pmatrix}, \quad (3.10a)$$

$$\underline{\mu}_2^* = \begin{pmatrix} \mu^* - \chi^* T_{12}^2, & -\chi^* T_{12} T_{22}, & -\chi^* T_{12} T_{32} \\ -\chi^* T_{12} T_{22}, & \mu^* - \chi^* T_{22}^2, & -\chi^* T_{22} T_{32} \\ -\chi^* T_{12} T_{32}, & -\chi^* T_{22} T_{32}, & \mu^* - \chi^* T_{32}^2 \end{pmatrix}. \quad (3.10b)$$

Damit wird aus (3.6)

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{div} \underline{\mu}_1^* \mathfrak{H} &= 0 & \text{für } w < 0, \\ \operatorname{div} \underline{\mu}_2^* \mathfrak{H} &= 0 & \text{für } w > 0, \end{aligned} \right\} \quad (3.11)$$

$$\mu_0 (\underline{\mu}_2^* \mathfrak{H}_{w=+0} - \underline{\mu}_1^* \mathfrak{H}_{w=-0}, \mathbf{n}_0) = \sigma(v). \quad (3.12)$$

Hierin ist nach (2.2), (2.6) und (2.10)

$$\sigma(v) = (\mathfrak{H}_s^{(1)} - \mathfrak{H}_s^{(2)}, \mathbf{n}) = -\sqrt{2} J_s \sin \Theta \cdot f'(v). \quad (3.13)$$

Die Streufeldenergie ist nun

$$\left. \begin{aligned} E_s &= \frac{1}{2} \mu_0 \int_{-\frac{s}{2}}^{\frac{s}{2}} dv \int_{-\infty}^{\infty} dw (\mathfrak{H}, \underline{\mu}^* \mathfrak{H}) \\ &= \frac{1}{2} \mu_0 \int_{-\frac{s}{2}}^{\frac{s}{2}} dv \int_{-\infty}^{\infty} dw \mathfrak{H}^2 + \frac{1}{2} \int_{-\frac{s}{2}}^{\frac{s}{2}} dv \int_{-\infty}^{\infty} dw (\mathfrak{H}, \mathfrak{H}). \end{aligned} \right\} \quad (3.14)$$

Der erste Term nach dem zweiten Gleichheitszeichen ist die Feldenergie und der zweite Term nach Anhang 8a die Kristallenergie.

Wegen (3.4) läßt sich \mathfrak{H} aus einem Potential φ ableiten:

$$\mathfrak{H} = -\operatorname{grad} \varphi(v, w). \quad (3.15)$$

Führen wir dies in Gl. (3.14) ein, so ergibt sich

$$E_s = -\frac{1}{2} \mu_0 \int_{-\frac{s}{2}}^{\frac{s}{2}} dv \int_{-\infty}^{\infty} dw (\operatorname{grad} \varphi, \underline{\mu}^* \mathfrak{H}). \quad (3.16)$$

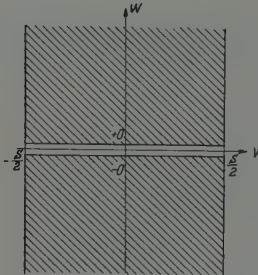


Fig. 4. Aufteilung der Integrationsgebiete zur Berechnung der Streufeldenergie

Nun gilt wegen (3.11) bis auf $w=0$

$$(\operatorname{grad} \varphi, \underline{\mu}^* \mathfrak{H}) = \operatorname{div} (\varphi \underline{\mu}^* \mathfrak{H}), \quad (3.17)$$

so daß wir für (3.16)

$$E_s = -\frac{1}{2} \mu_0 \int_{-\frac{s}{2}}^{\frac{s}{2}} dv \int_{-\infty}^{\infty} dw \operatorname{div} (\varphi \underline{\mu}^* \mathfrak{H}) \quad (3.18)$$

erhalten. Das Integrationsgebiet zerlegen wir gemäß Fig. 4 in zwei Teile:

$$E_s = -\frac{1}{2} \mu_0 \int_{-\frac{s}{2}}^{\frac{s}{2}} dv \int_{+0}^{\infty} dw \operatorname{div} (\varphi \underline{\mu}_2^* \mathfrak{H}) - \frac{1}{2} \mu_0 \int_{-\frac{s}{2}}^{\frac{s}{2}} dv \int_{-\infty}^{-0} dw \operatorname{div} (\varphi \underline{\mu}_1^* \mathfrak{H}). \quad (3.19)$$

Durch partielle Integration lassen sich die Flächenintegrale in Linienintegrale umformen, wobei sich die Integrale über die Geraden $v = \pm s/2$ wegen der Periodizität des Integranden wegheben. Außerdem verschwindet $\varphi \mu^* \xi$ für $w \rightarrow \pm \infty$. Es bleibt

$$E_s = \frac{1}{2} \mu_0 \int_{-\frac{s}{2}}^{\frac{s}{2}} \varphi(v, 0) (\mu_2^* \xi_{w=+0} - \mu_1^* \xi_{w=-0}, n_0) dv, \quad (3.20)$$

woraus schließlich mit (3.12)

$$E_s = \frac{1}{2} \int_{-\frac{s}{2}}^{\frac{s}{2}} \varphi(v, 0) \sigma(v) dv \quad (3.21)$$

wird.

Für die Potentialgleichung erhalten wir nach (3.11) und (3.15)

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{div}(\mu_1^* \operatorname{grad} \varphi) &= 0 & \text{für } w < 0, \\ \operatorname{div}(\mu_2^* \operatorname{grad} \varphi) &= 0 & \text{für } w > 0, \end{aligned} \right\} \quad (3.22)$$

deren Komponentendarstellung die Form

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial v^2} + 2\beta_1 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial v \partial w} + \gamma_1 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial w^2} &= 0 & \text{für } w < 0, \\ \alpha_2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial v^2} + 2\beta_2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial v \partial w} + \gamma_2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial w^2} &= 0 & \text{für } w > 0 \end{aligned} \right\} \quad (3.23)$$

hat. Hierin bedeuten die Konstanten

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 &= \mu^* - \chi^* T_{21}^2, & \beta_1 &= -\chi^* T_{21} T_{31}, & \gamma_1 &= \mu^* - \chi^* T_{31}^2, \\ \alpha_2 &= \mu^* - \chi^* T_{22}^2, & \beta_2 &= -\chi^* T_{22} T_{32}, & \gamma_2 &= \mu^* - \chi^* T_{32}^2. \end{aligned} \right\} \quad (3.24)$$

Die Bedingung (3.12) schreibt sich in Komponenten

$$(\beta_1 - \beta_2) \left(\frac{\partial \varphi}{\partial v} \right)_{w=0} + \gamma_1 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial w} \right)_{w=-0} - \gamma_2 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial w} \right)_{w=+0} = \frac{\sigma(v)}{\mu_0}, \quad (3.25)$$

während wegen rot $\xi = 0$

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial v} \right)_{w=-0} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial v} \right)_{w=+0} \quad (3.26)$$

ist. Außerdem muß φ mit $w \rightarrow \pm \infty$ verschwinden.

Dieses Potentialproblem läßt sich nun durch eine Transformation auf das entsprechende mit $\mu^* = 1$ zurückführen. Wir setzen

$$\left. \begin{aligned} \eta &= v + a_1 w, & \xi &= b_1 w & \text{für } w < 0, \\ \eta &= v + a_2 w, & \xi &= b_2 w & \text{für } w > 0 \end{aligned} \right\} \quad (3.27)$$

und

$$\varphi(v, w) = A \Phi(\eta, \xi), \quad (3.28)$$

wobei wir die Konstanten a_1, b_1, a_2, b_2 und A so bestimmen, daß $\Phi(\eta, \zeta)$ dem Potentialproblem mit $\mu^* = 1$ entspricht. $\Phi(\eta, \zeta)$ soll also den Gleichungen

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \zeta^2} = 0 \quad \text{für} \quad \zeta \neq 0, \quad (3.29)$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \zeta} \right)_{\zeta=0} - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \zeta} \right)_{\zeta=+0} = \frac{\sigma(\eta)}{\mu_0} \quad (3.30)$$

genügen. Aus Symmetriegründen ist noch $\partial \Phi / \partial \zeta$ antisymmetrisch in ζ , weswegen wir für (3.30) auch

$$2 \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \zeta} \right)_{\zeta=0} = \frac{\sigma(\eta)}{\mu_0} \quad (3.31)$$

erhalten.

Nach einfacher Rechnung erhalten wir so

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= -\frac{\beta_1}{\gamma_1}, & b_1 &= \frac{\sqrt{\alpha_1 \gamma_1 - \beta_1^2}}{\gamma_1}, \\ a_2 &= -\frac{\beta_2}{\gamma_2}, & b_2 &= \frac{\sqrt{\alpha_2 \gamma_2 - \beta_2^2}}{\gamma_2}, \\ A &= \frac{2}{\sqrt{\alpha_1 \gamma_1 - \beta_1^2} + \sqrt{\alpha_2 \gamma_2 - \beta_2^2}}. \end{aligned} \right\} \quad (3.32)$$

Der Ausdruck für A entspricht mit (3.24) und (2.8) genau der Gl. (2.15), die wir im vorigen Abschnitt ohne Begründung angegeben haben.

Die Streufeldenergie (3.21) können wir jetzt

$$E_s = \frac{A}{2} \int_{-\frac{s}{2}}^{\frac{s}{2}} \Phi(v, 0) \sigma(v) dv \quad (3.33)$$

schreiben, wobei wir für $\zeta = 0$ noch $\eta = v$ setzen durften. Die Lösung des Potentialproblems für Φ bereitet nun keine Schwierigkeit mehr und ist im Anhang 8b angegeben. Danach wird

$$\Phi(v, 0) = \frac{1}{2\mu_0} \int_{-\frac{s}{2}}^{\frac{s}{2}} K(v, t) \sigma(t) dt, \quad (3.34)$$

worin $K(v, t)$ die Bedeutung von Gl. (2.14) hat. Damit ist

$$E_s = \frac{A}{4\mu_0} \int_{-\frac{s}{2}}^{\frac{s}{2}} \int_{-\frac{s}{2}}^{\frac{s}{2}} K(v, t) \sigma(v) \sigma(t) dv dt. \quad (3.35)$$

Ersetzen wir hierin noch σ durch (3.13), so erhalten wir den gesuchten Ausdruck (2.13).

4. Lösung des Variationsproblems

Am Ende des Abschnittes 2 haben wir festgestellt, daß in (2.17) die Energie E in bezug auf $f(v)$ zum Minimum gemacht werden muß mit der Nebenbedingung

$$f\left(\pm \frac{s}{2}\right) = 0. \quad (4.1)$$

Bevor wir mit der Durchführung beginnen, führen wir zur bequemeren Schreibweise einige Abkürzungen ein:

$$\xi = \frac{2\pi}{s} v, \quad (4.2) \quad p = \frac{s H_a J_s}{\pi \gamma_{90^\circ}}, \quad (4.5)$$

$$g(\xi) = \frac{2\pi}{s} f(v), \quad (4.3) \quad W = \frac{2\pi E}{s \gamma_{90^\circ}}. \quad (4.6)$$

$$q = \frac{s J_s^2 A \sin^2 \Theta}{2\pi \mu_0 \gamma_{90^\circ}}, \quad (4.4)$$

Damit wird aus (2.17), (4.1) und (2.14)

$$W = - \frac{p}{2} \int_{-\pi}^{\pi} g(\xi) d\xi + \frac{1}{2} \int_{-\pi}^{\pi} g'^2(\xi) d\xi + \left. \begin{aligned} &+ \frac{1}{2} q \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} K(\xi, \varrho) g'(\xi) g'(\varrho) d\xi d\varrho, \end{aligned} \right\} \quad (4.7)$$

$$g(\pm \pi) = 0, \quad (4.8)$$

$$K(\xi, \varrho) = \frac{1}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin n \xi \sin n \varrho. \quad (4.9)$$

Zur Variation von (4.7) ersetzen wir $g(\xi)$ durch

$$\tilde{g}(\xi) = g(\xi) + \varepsilon h(\xi) \quad \text{mit} \quad h(\pm \pi) = 0.$$

Soll $g(\xi)$ die Funktion sein, die W zum Minimum macht, dann muß

$$\left(\frac{dW}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=0} = 0 \quad (4.10)$$

sein. Dies ergibt aus (4.7)

$$\left. \begin{aligned} &- \frac{1}{2} p \int_{-\pi}^{\pi} h(\xi) d\xi + \int_{-\pi}^{\pi} g'(\xi) h'(\xi) d\xi + \\ &+ q \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} K(\xi, \varrho) g'(\varrho) h'(\xi) d\xi d\varrho = 0. \end{aligned} \right\} \quad (4.11)$$

Das erste Integral integrieren wir partiell und erhalten

$$\int_{-\pi}^{\pi} \left\{ p \frac{\xi}{2} + g'(\xi) + q \int_{-\pi}^{\pi} K(\xi, \varrho) g'(\varrho) d\varrho \right\} h'(\xi) d\xi = 0. \quad (4.12)$$

Da $h'(\xi)$ beliebig gewählt werden kann, muß

$$g'(\xi) + q \int_{-\pi}^{\pi} K(\xi, \varrho) g'(\varrho) d\varrho = -p \frac{\xi}{2}, \quad (-\pi \leq \xi \leq \pi) \quad (4.13)$$

sein.

Diese inhomogene Integralgleichung für $g'(\xi)$ läßt sich leicht lösen, da sich die Lösungen der homogenen Integralgleichung

$$F_k(\xi) + \lambda_k \int_{-\pi}^{\pi} K(\xi, \varrho) F_k(\varrho) d\varrho = 0 \quad (4.14)$$

sofort angeben lassen. Sie lauten

$$F_k(\xi) = \sin k\xi, \quad (k = 1, 2, \dots) \quad (4.15)$$

mit den Eigenwerten

$$\lambda_k = -k, \quad (k = 1, 2, \dots). \quad (4.16)$$

Sie bilden im Definitionsbereich $(-\pi \leq \xi \leq \pi)$ für antisymmetrische Funktionen ein vollständiges Orthogonalsystem. Da $q \geq 0$ ist und die Eigenwerte negativ sind, besitzt die Integralgleichung (4.13) immer eine eindeutige Lösung.

Nach diesen Ausführungen läßt sich (4.13) offenbar durch den Fourier-Ansatz

$$g(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} g_n \cos n\xi \quad (4.17)$$

lösen. Wir brauchen nur noch auf der rechten Seite

$$-\frac{\xi}{2} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin n\xi \quad (-\pi < \xi < \pi) \quad (4.18)$$

zu setzen und erhalten

$$g_n = (-1)^{n+1} \frac{p}{n(n+q)}, \quad (n = 1, 2, \dots). \quad (4.19)$$

Der Fourier-Koeffizient g_0 bestimmt sich aus der Gl. (4.8):

$$g_0 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{p}{n(n+q)}. \quad (4.20)$$

Damit haben wir das Problem vollständig gelöst.

Für die letzte Reihe können wir noch einen geschlossenen Ausdruck angeben. Es gilt

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n(n+q)} = \frac{\Psi(q) + C}{q}, \quad (4.21)$$

wo $\Psi(q)$ die Eulersche Ψ -Funktion ist, die bei JAHNKE-EMDE [6] tabelliert ist. Näheres über diese Funktion ist im Anhang 8c dargestellt. C bedeutet die Eulersche Konstante mit der Definition

$$C = \lim_{n \rightarrow \infty} \left\{ \sum_{k=1}^n \frac{1}{k} - \ln n \right\} \quad (4.22a)$$

und dem Zahlenwert

$$C = 0,5772 \dots \quad (4.22b)$$

Mit (4.21) wird

$$g_0 = p \frac{\Psi(q) + C}{q}. \quad (4.23)$$

5. Geometrische Form der Wandwölbung

Mit den Gln. (4.19) und (4.23) bekommt die geometrische Form der Wandwölbung (4.17) die Gestalt

$$g(\xi) = p \left\{ \frac{\Psi(q) + C}{q} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n(n+q)} \cos n \xi \right\}. \quad (5.1)$$

Die Größe q nach Gl. (4.4) bestimmt die Stärke des auftretenden Streufeldes, da sie in (4.7) als Faktor vor der Streufeldenergie steht. Sie enthält die Orientierung der Blochwand und Haftlinien, weswegen es interessant ist, die Funktion $g(\xi)$ in Abhängigkeit von q zu untersuchen. Eine allgemeine Diskussion für beliebige Werte von $q > 0$ bereitet jedoch erhebliche Schwierigkeit, da die Reihe in (5.1) nicht tabelliert ist. Dagegen läßt sich (5.1) für rationale q durch elementare Funktionen ausdrücken, was für unsere physikalischen Betrachtungen vollkommen ausreichend ist. Das Wesentliche erhalten wir schon, wenn wir $g(\xi)$ für einige spezielle Werte q diskutieren.

Zur bequemen Berechnung schreiben wir Gl. (5.1) in der Form

$$g(\xi) = p \int_{-\pi}^{\xi} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n+q} \sin n t \right\} dt. \quad (5.2)$$

Die zu berechnenden Fourier-Reihen sind bei MAGNUS und OBERHETTINGER [7] angegeben. Damit wird

für $q = 0$

$$g(\xi) = p \left[\left(\frac{\pi}{2} \right)^2 - \left(\frac{\xi}{2} \right)^2 \right], \quad (-\pi \leq \xi \leq \pi), \quad (5.3a)$$

für $q = \frac{1}{2}$

$$g(\xi) = p \left[\sin \frac{\xi}{2} \ln \frac{1 + \sin \frac{\xi}{2}}{1 - \sin \frac{\xi}{2}} + 2 \ln \left(\frac{1}{2} \cos \frac{\xi}{2} \right) + \pi \cos \frac{\xi}{2} \right], \quad \left. \begin{array}{l} \\ (-\pi \leq \xi \leq \pi), \end{array} \right\} \quad (5.3b)$$

für $q = 1$

$$g(\xi) = p \left[(1 + \cos \xi) \ln \left(2 \cos \frac{\xi}{2} \right) + \frac{\xi}{2} \sin \xi \right], \quad (-\pi \leq \xi \leq \pi) \quad (5.3c)$$

und für $q = 2$

$$g(\xi) = p \left[\frac{1}{2} (1 - \cos 2\xi) \ln \left(2 \cos \frac{\xi}{2} \right) - \frac{\xi}{4} \sin 2\xi + \frac{1}{2} (1 + \cos \xi) \right], \quad \left. \begin{array}{l} \\ (-\pi \leq \xi \leq \pi). \end{array} \right\} \quad (5.3d)$$

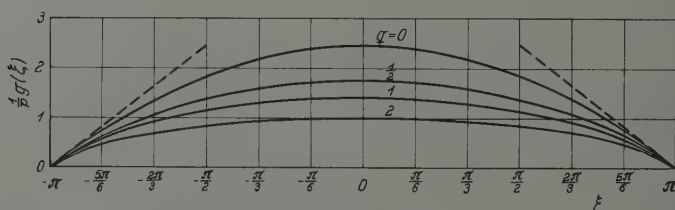


Fig. 5. Blochwandwölbung bei verschiedenem Streufeldeinfluß. $q=0$ entspricht der Auswölbung ohne Streufeld, wachsendes q zunehmender Streufeldeinfluß

Die Gl. (5.3 a) ist der Ansatz von KERSTEN [1] für streufeldfreie Blochwandwölbung. Alle vier Funktionen sind in Fig. 5 dargestellt. Mit wachsendem q , d.h. mit zunehmendem Streufeldeinfluß nimmt die Auswölbung ab. Diese Erscheinung können wir besonders gut an dem Wert $g(0)$ in Abhängigkeit von q demonstrieren. Es ergibt sich hierfür aus (5.1)

$$g(0) = p \left\{ \frac{\Psi(q) + C}{q} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n(n+q)} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{2n(2n+q)} \right\}, \quad (5.4)$$

also

$$g(0) = p \frac{2\Psi(q) - \Psi\left(\frac{q}{2}\right) + C}{q}. \quad (5.5)$$

Dieses Ergebnis ist in Fig. 6 dargestellt. Insbesondere ist für

$$\left. \begin{array}{ll} q=0: & g(0) = \left(\frac{\pi}{2}\right)^2 p, \\ q=1: & g(0) = 2 \ln 2 \cdot p, \end{array} \quad \begin{array}{ll} q=\frac{1}{2}: & g(0) = (\pi - 2 \ln 2) p, \\ q=2: & g(0) = p. \end{array} \right\} \quad (5.6)$$

Für $q \gg 1$ gilt nach Anhang 8c

$$g(0) \approx p \frac{\ln 2q + C}{q}. \quad (5.7)$$

Der Streufeldeinfluß wirkt sich demnach in einer zunehmenden Abflachung der Wandwölbung aus, während für konstantes p die Steigung $g'(\xi)$ der Wölbungskurve an den Stellen $\xi = \pm\pi$ denselben Wert behält. Dies folgt für beliebiges $q \geq 0$ sofort aus der Integralgleichung (4.13):

$$\lim_{\xi \rightarrow \pm\pi} g'(\xi) = \mp p \frac{\pi}{2}. \quad (5.8)$$

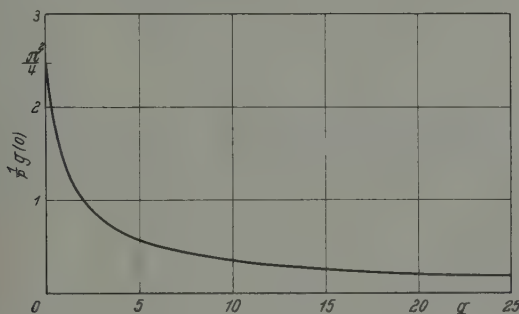


Fig. 6. Verlauf der maximalen Auswölbung mit zunehmendem Streufeldeinfluß

Die magnetische Flächenbelegung befindet sich danach vorwiegend in der Nähe der Haftlinien, was energetisch für das Streufeld günstig ist.

6. Berechnung der Anfangssuszeptibilität

Zur Berechnung der Anfangssuszeptibilität legen wir das in Fig. 1 dargestellte Modell zugrunde. Danach ist die durch die Auswölbung erzeugte Magnetisierungsänderung

$$\Delta J = \frac{J_s}{sb} \int_{-\frac{s}{2}}^{\frac{s}{2}} f(v) dv. \quad (6.1)$$

Mit (4.2) und (4.3) läßt sich dieses in

$$\Delta J = \frac{J_s}{sb} \left(\frac{s}{2\pi} \right)^2 \int_{-\pi}^{\pi} g(\xi) d\xi \quad (6.2)$$

umformen. Mit der Lösung (4.17) ergibt sich

$$\Delta J = \frac{J_s}{2\pi} \frac{s}{b} g_0. \quad (6.3)$$

Setzen wir hierin die Gln. (4.23) und (4.5) ein, so erhalten wir

$$\Delta J = \mu_0 \cdot \frac{1}{12} \frac{J_s^2}{\mu_0 \gamma_{90^\circ}} \frac{s^2}{b} \frac{6}{\pi^2} \frac{\Psi(q) + C}{q} \cdot H_a, \quad (6.4)$$

also für die Anfangssuszeptibilität

$$\chi_a = \frac{1}{12} \frac{J_s^2}{\mu_0 \gamma_{90^\circ}} \frac{s^2}{b} \cdot \frac{6}{\pi^2} \frac{\Psi(q) + C}{q}. \quad (6.5)$$

7. Diskussion des Ergebnisses

Wir führen wie KERSTEN [1] in unsere Endformel (6.5) für

$$\gamma_{90^\circ} = \frac{J_s}{2 J_0} \sqrt{\frac{K_1 k T_c}{a}} \quad (7.1)$$

ein, wo J_0 die Sättigungsmagnetisierung bei 0° K , T_c die Curie-Temperatur und a die Gitterkonstante bedeuten. Wir erhalten

$$\chi_a = \frac{1}{6} \frac{J_0 \sqrt{a}}{\mu_0 \sqrt{k T_c}} \frac{s^2}{b} \cdot \frac{J_s}{\sqrt{K_1}} \cdot \frac{6}{\pi^2} \frac{\Psi(q) + C}{q}. \quad (7.2)$$

q hat darin nach Gl. (4.4) den Wert

$$q = \frac{1}{\pi} \frac{J_0 \sqrt{a}}{\mu_0 \sqrt{k T_c}} s \frac{J_s}{\sqrt{K_1}} \cdot A \sin^2 \Theta \quad (7.3)$$

mit A nach Gl. (2.15) und (2.16).

Die Formel (7.2) unterscheidet sich von der Kerstschen Formel (1.2) durch einen Korrekturfaktor, der eine Funktion von q ist. Ist $\Theta = 0$, d.h. tritt kein Streufeld bei der Auswölbung auf, dann geht (7.2) in (1.2) über. Zur weiteren Diskussion betrachten wir zunächst den Ausdruck (2.15). Im allgemeinen ist $\chi^* \gg 1$. Dann können wir für $\Theta < \pi/6$ in erträglicher Näherung

$$A \sin^2 \Theta \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\Theta^2}{\chi^*} = \sqrt{2} \frac{\mu_0 K_1}{J_s^2} \Theta^2 \quad (7.4)$$

setzen, woraus für

$$q \approx \frac{\sqrt{2}}{\pi} \frac{J_0 \sqrt{a}}{\sqrt{k T_c}} s \frac{\sqrt{K_1}}{J_s} \Theta^2 \quad (7.5)$$

folgt. In dieser Näherung entfällt die Ausgangsorientierung ϑ der Blochwand. Für $\Theta > \pi/6$ wird q so groß, daß die Blochwände sich praktisch starr verhalten und keinen wesentlichen Beitrag zur Anfangssuszeptibilität liefern.

Wir diskutieren nun die Suszeptibilität $\chi_a(\Theta, T)$ nach Gl. (7.2) mit der Näherung (7.5) für q an Eisen. Die notwendigen experimentellen

Daten entnehmen wir dem Buch von BOZORTH [8]. Danach ist $J_0 = 21,8 \cdot 10^3$ G, $T_c = 1043^\circ$ K, $a = 2,9 \cdot 10^{-8}$ cm, $\mu_0 = 1$ G/Oe, $k = 1,38 \times 10^{-16}$ erg/grad^{*}.

Schwierigkeiten bereitet noch die Wahl für einen Wert der Größe s . In der Kerstensen Formel (1.2) geht s^2/b nur als Faktor ein, der den Temperaturgang nicht beeinflußt. Aber in der verallgemeinerten Formel (7.2) enthält q nach Gl. (7.3) den Faktor s , was für den Funktions-

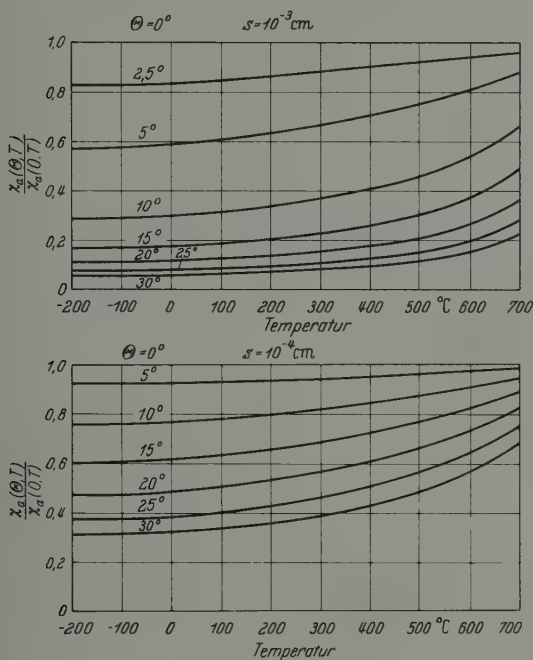


Fig. 7. Verlauf der Anfangssuszeptibilität, bezogen auf den Wert bei günstiger Orientierung ($\Theta = 0$) der Haftlinien in Abhängigkeit von der Temperatur

verlauf von $\{\Psi(q) + C\}/q$ empfindlich eingeht. KERSTEN [1], [2] benutzt für s Werte zwischen 10^{-3} und 10^{-4} cm, wie sie sich z.B. aus den Messungen von HIBBARD und DUNN [9] ergeben, weshalb wir für diese Grenzwerte die Diskussion durchführen wollen.

In Fig. 7 ist das Verhältnis der Anfangssuszeptibilität $\chi_a(\Theta, T)$ zum Kerstensen Wert $\chi_a(0, T)$ als Funktion der Temperatur aufgetragen. Parameter ist der Winkel Θ , der die Abweichung der Haftlinien von der Ideallage angibt. Man sieht, daß mit wachsendem Θ der Absolutwert von χ_a heruntergedrückt wird, und zwar ist dieser Effekt für $s = 10^{-3}$ cm

* Es gilt in dem benutzten Maßsystem $1 \text{ G Oe} = \frac{1}{4\pi} \text{ erg/cm}^3$.

größer als für $s = 10^{-4}$ cm. Für Winkel von einigen Graden ist die Abweichung noch zu vernachlässigen. Wichtig ist, daß mit wachsendem Θ dieser Effekt immer stärker temperaturabhängig wird. Es geht dann die Temperaturabhängigkeit wie $J_s/\sqrt{K_1}$ für χ_a verloren. Dies erkennt man besonders gut an Fig. 8, wo

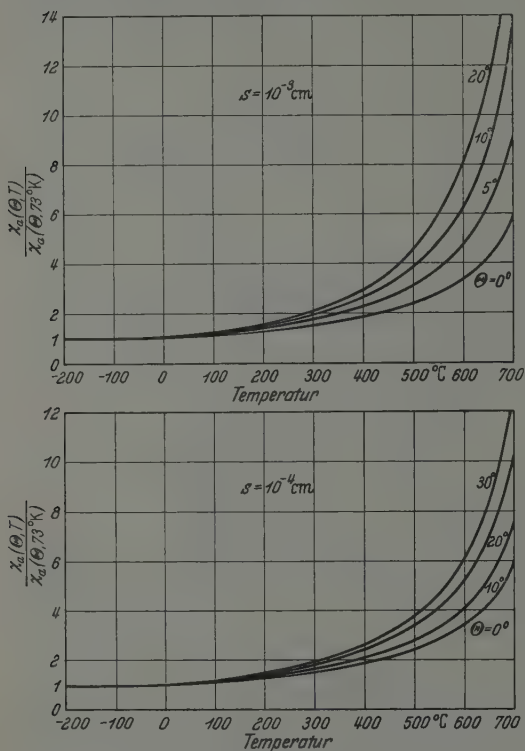


Fig. 8. Verlauf der Anfangsuszeptibilität, bezogen auf den Wert bei 73° K in Abhängigkeit von der Temperatur

von FAHLENBRACH [10] mit der theoretischen Kurve [2, Abb. 3] unverständlich wird, wenn man nicht annimmt, daß die Haftlinien vorwiegend in der Vorzugslage ($\Theta = 0$) liegen. In einer späteren Arbeit [11] wird gezeigt, daß unter gewissen Voraussetzungen die Versetzungen gerade die richtig orientierten Haftlinien bilden.

8. Anhang

a) *Permeabilität eines spontan magnetisierten Kristalls* [5]. Wir betrachten einen kubischen Kristall, der eine spontane Magnetisierung \mathfrak{J}_s hat. Die Richtungen leichtester Magnetisierung sollen mit den vierzähligen Kristallachsen zusammenfallen, die gleichzeitig die Basis des rechtwinkligen Koordinatensystems

Wert bei $T = 73^\circ \text{K}$ in Abhängigkeit von der Temperatur mit Θ als Parameter aufgetragen ist. Auch hier sieht man, daß der Einfluß auf den Temperaturgang für $s = 10^{-3}$ cm stärker ist als für $s = 10^{-4}$ cm.

Kommen in einem Kristall nun alle möglichen Orientierungen der Haftlinien vor, so wird nach diesem Ergebnis der Temperaturgang der Anfangsuszeptibilität merklich von dem wie $J_s/\sqrt{K_1}$ abweichen. Man hat dann einen Mittelwert über die Kurven in Fig. 7 zu bilden. Es ist unmittelbar einzusehen, daß eine Mittelung mit gleichem Gewicht für jeden Winkelbereich zu einer „falschen“ Temperaturabhängigkeit führt und damit die schöne Übereinstimmung der experimentellen Werte

xyz bilden sollen. Ist nun der Kristall vollständig in z -Richtung magnetisiert, so wird diese Magnetisierung durch ein schwaches Magnetfeld \mathfrak{H} mit den Komponenten H_x, H_y, H_z ein wenig aus der Gleichgewichtslage ausgelenkt. Diese Auslenkung berechnen wir aus dem Minimum der Energie. Für die Kristallenergie gilt

$$\varepsilon_K = K_1(\alpha_y^2 \alpha_z^2 + \alpha_x^2 \alpha_z^2 + \alpha_x^2 \alpha_y^2) \quad (8.1)$$

mit $K_1 > 0$, und für die potentielle Energie der Dipole im Feld \mathfrak{H} ergibt sich

$$\varepsilon_p = -J_s(H_x \alpha_x + H_y \alpha_y + H_z \alpha_z). \quad (8.2)$$

Hierin sind $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$ die Richtungskosinusse der Magnetisierung. Führen wir Kugelkoordinaten ϑ, φ ein, so ist

$$\alpha_x = \sin \vartheta \cos \varphi, \quad \alpha_y = \sin \vartheta \sin \varphi, \quad \alpha_z = \cos \vartheta. \quad (8.3)$$

Unter der Voraussetzung

$$\sqrt{H_x^2 + H_y^2 + H_z^2} \ll \frac{2K_1}{J_s} \quad (8.4)$$

ist $\vartheta \ll 1$, so daß wir für die gesamte Energie bis zu quadratischen Gliedern in ϑ

$$\varepsilon = \varepsilon_K + \varepsilon_p = K_1 \vartheta^2 - J_s(H_x \cos \varphi + H_y \sin \varphi) \vartheta - J_s H_z \quad (8.5)$$

erhalten. Das Minimum der Energie ergibt sich für

$$\cos \varphi = \frac{H_x}{\sqrt{H_x^2 + H_y^2}}, \quad \sin \varphi = \frac{H_y}{\sqrt{H_x^2 + H_y^2}} \quad (8.6)$$

und

$$\vartheta = \frac{J_s}{2K_1} \sqrt{H_x^2 + H_y^2}. \quad (8.7)$$

Die Komponenten der Magnetisierung erhalten damit die Gestalt

$$\left. \begin{aligned} J_x &\approx J_s \vartheta \cos \varphi = \mu_0 \frac{J_s^2}{2\mu_0 K_1} H_x, \\ J_y &\approx J_s \vartheta \sin \varphi = \mu_0 \frac{J_s^2}{2\mu_0 K_1} H_y, \\ J_z &\approx J_s. \end{aligned} \right\} \quad (8.8)$$

Diese Gleichungen können wir auch so beschreiben, daß durch das Feld \mathfrak{H} eine zusätzliche Magnetisierung \mathfrak{J} nach der Gleichung

$$\mathfrak{J} = \mu_0 \underline{\chi}^* \mathfrak{H} \quad (8.9)$$

erzeugt wird, wobei $\underline{\chi}^*$ der Suszeptibilitätstensor

$$\underline{\chi}^* = \begin{pmatrix} \chi^* & 0 & 0 \\ 0 & \chi^* & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (8.10)$$

ist mit

$$\chi^* = \frac{J_s^2}{2\mu_0 K_1}. \quad (8.11)$$

Die gesamte Magnetisierung ist dann

$$\mathfrak{J} + \mathfrak{J}_s = \mu_0 \underline{\chi}^* \mathfrak{H} + \mathfrak{J}_s, \quad (8.12)$$

wobei \mathfrak{J}_s die Magnetisierung in der kristallographischen Gleichgewichtslage bedeutet.

Ganz entsprechend erhält man für die magnetische Induktion

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{B} &= \mu_0 \mathfrak{H} + \mathfrak{J} + \mathfrak{J}_s \\ &= \mu_0 \underline{\mu}^* \mathfrak{H} + \mathfrak{J}_s \end{aligned} \right\} \quad (8.13)$$

Dabei ist $\underline{\mu}^*$ durch

$$\underline{\mu}^* = \underline{1} + \underline{\chi}^* = \begin{pmatrix} \mu^* & 0 & 0 \\ 0 & \mu^* & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (8.14)$$

mit

$$\mu^* = 1 + \chi^* \quad (8.15)$$

definiert.

Die Kristallenergie, die durch die Auslenkung aus der Gleichgewichtslage aufgebracht werden muß, ist

$$\varepsilon_K = \frac{1}{2} (\mathfrak{H}, \mathfrak{J}). \quad (8.16)$$

b) *Greensche Funktion des ebenen periodischen Potentialproblems.* Für $\Phi(\eta, \zeta)$ gelte die Potentialgleichung

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \zeta^2} = 0 \quad \text{für } \zeta \neq 0. \quad (8.17)$$

Außerdem sei

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \zeta} \right)_{\zeta=0} - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \zeta} \right)_{\zeta=+0} = \frac{1}{\mu_0} \sigma(\eta) \quad (8.18)$$

vorgegeben, wobei $\sigma(\eta)$ eine antisymmetrische und periodische Funktion in η sei. Für $\zeta \rightarrow \pm \infty$ soll Φ verschwinden. Wir lösen das Problem durch eine Fourier-Reihe. Zunächst entwickeln wir $\sigma(\eta)$, das die Periode s haben soll:

$$\sigma(\eta) = \sum_{n=1}^{\infty} \sigma_n \sin \frac{2\pi n}{s} \eta. \quad (8.19)$$

Für Φ machen wir den Ansatz

$$\Phi(\eta, \zeta) = \sum_{n=1}^{\infty} \Phi_n e^{-\frac{2\pi n}{s} |\zeta|} \sin \frac{2\pi n}{s} \eta, \quad (8.20)$$

der die Potentialgleichung (8.17) befriedigt. Setzen wir dies in (8.18) ein, so erhalten wir

$$\Phi_n = \frac{1}{\mu_0} \frac{s}{4\pi n} \sigma_n \quad (n = 1, 2, \dots). \quad (8.21)$$

Da nun

$$\sigma_n = \frac{2}{s} \int_{-\frac{s}{2}}^{\frac{s}{2}} \sin \frac{2\pi n}{s} t \cdot \sigma(t) dt \quad (8.22)$$

ist, ergibt sich für (8.20) bei Vertauschung von Integration und Summation

$$\Phi(\eta, \zeta) = \frac{1}{2\mu_0} \int_{-\frac{s}{2}}^{\frac{s}{2}} G(\eta, t, \zeta) \sigma(t) dt \quad (8.23)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} G(\eta, t, \zeta) &= \frac{1}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} e^{-\frac{2\pi n}{s} \zeta} \sin \frac{2\pi n}{s} \eta \sin \frac{2\pi n}{s} t \\ &= \frac{1}{4\pi} \ln \frac{\sin^2 \frac{\pi}{s} (\eta + t) + \sin^2 \frac{\pi}{s} \zeta}{\sin^2 \frac{\pi}{s} (\eta - t) + \sin^2 \frac{\pi}{s} \zeta} \end{aligned} \right\} \quad (8.24)$$

Die Summe der letzten Reihe findet man bei MAGNUS und OBERHETTINGER [7]. Für das Potential an der Stelle $\zeta = 0$ folgt daraus

$$\Phi(\eta, 0) = \frac{1}{2\mu_0} \int_{-\frac{s}{2}}^{\frac{s}{2}} K(\eta, t) \sigma(t) dt \quad (8.25)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} K(\eta, t) &= G(\eta, t, 0) = \frac{1}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin \frac{2\pi n}{s} \eta \sin \frac{2\pi n}{s} t \\ &= \frac{1}{2\pi} \ln \left| \frac{\sin \frac{\pi}{s} (\eta + t)}{\sin \frac{\pi}{s} (\eta - t)} \right| \end{aligned} \right\} \quad (8.26)$$

c) *Einige Eigenschaften der Eulerschen Ψ -Funktion* [6], [7]. Die Eulersche Ψ -Funktion ist definiert als die logarithmische Ableitung der Γ -Funktion:

$$\Psi(q) = \frac{d \ln \Gamma(q+1)}{dq}, \quad (8.27)$$

die bei JAHNKE-EMDE [6] tabelliert ist. Für die Funktion gilt die Reihendarstellung

$$\Psi(q) = -C + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n+q} \right), \quad (8.28)$$

aus der sofort die Gl. (4.21) folgt. C ist dabei die Eulersche Konstante, die in (4.22) angegeben ist.

Für $q \ll 1$ gilt die Entwicklung

$$\frac{\Psi(q) + C}{q} = \zeta(2) - \zeta(3)q + \zeta(4)q^2 - + \dots, \quad (8.29)$$

wo

$$\zeta(r) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^r} \quad (8.30)$$

die Riemannsche ζ -Funktion ist, die gleichfalls bei JAHNKE-EMDE [6] tabelliert ist. Es gilt

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \quad \zeta(3) = 1,202\dots, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}. \quad (8.31)$$

Insbesondere ist

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{\Psi(q) + C}{q} = \frac{\pi^2}{6}. \quad (8.32)$$

Für $q \gg 1$ gilt die Entwicklung

$$\frac{\Psi(q) + C}{q} = \frac{\ln q + C}{q} + \frac{1}{2q^2} - \frac{1}{12q^3} + \frac{1}{120q^5} - + \dots \quad (8.33)$$

Schließlich gilt noch für ganzzahlige $q = n$

$$\frac{\Psi(n) + C}{n} = \frac{1}{n} \left(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \dots + \frac{1}{n} \right). \quad (8.34)$$

Herrn Prof. Dr. M. KERSTEN (T. H. Aachen) möchte ich auch an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit und die zahlreichen Diskussionen herzlich danken. Herrn Prof. Dr. G. LEIBFRIED (T. H. Aachen) danke ich für kritische Bemerkungen.

Literatur

- [1] KERSTEN, M.: Z. angew. Phys. **8**, 313 (1956). — [2] KERSTEN, M.: Z. angew. Phys. **8**, 382 (1956). — [3] KERSTEN, M.: Z. angew. Phys. **8**, 496 (1956). — [4] VICENA, F.: Czechosl. J. Phys. **5**, 480 (1955). — [5] WILLIAMS, H. J., R. M. BOZORTH and W. SHOCKLEY: Phys. Rev. **75**, 155 (1949), App. p. 172. — [6] JAHNKE-EMDE: Tafeln höherer Funktionen. Leipzig 1948. — [7] MAGNUS, W., u. F. OBERHETTINGER: Formeln und Sätze für die speziellen Funktionen der mathematischen Physik. Berlin 1948. — [8] BOZORTH, R. M.: Ferromagnetism. New York: Van Nostrand Company 1951. Table 6, p. 54; Fig. 10–4, p. 431; Fig. 12–11, p. 568. — [9] HIBBARD, W. R., and C. G. DUNN: Acta Metallurg. **4**, 306 (1956). — [10] FAHLENBRACH, H.: Arch. Eisenhüttenw. **23**, 47 (1952). — [11] DIETZE, H.-D.: in Vorbereitung.

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Hamburg

Berücksichtigung der Elektronen-Korrelation in der Quantenchemie

Von

KURT ARTMANN

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 8. August 1957)

Am Beispiel der LiH-Moleküls wird gezeigt: Anstatt die Eigenfunktion des Einzelatoms näherungsweise als antisymmetrisiertes Produkt von Einelektronen-Eigenfunktionen darzustellen, ist es einfacher und richtiger, bei der Berechnung der Molekülenergie möglichst lange mit der *streng richtigen* Eigenfunktion des gesamten Einzelatoms zu operieren und diese erst am Schluß der Rechnung durch den Produktansatz zu approximieren. Auf diese Weise wird die *Korrelation der Elektronen des Einzelatoms* untereinander in erheblichem Maße mitberücksichtigt.

§ 1. Problemstellung

Bei fast allen Problemen der Quantenchemie wird die Moleküleigenfunktion dargestellt als Summe der Produkte der Einelektronen-Atom-eigenfunktionen. Das kommt bekanntlich auf die Annahme heraus, daß sich die Elektronen in erster Näherung unabhängig voneinander bewegen. Wegen der tatsächlich vorliegenden Coulombschen Abstoßung der Elektronen untereinander bedeutet dieser Ansatz, daß die Korrelation der Elektronen untereinander vernachlässigt wurde.

Andererseits sind die mit dem einfachen Produktansatz gewonnenen Ergebnisse zumeist sehr unübersichtlich. Erstens besteht der in den einzelnen Austauschintegralen auftretende Hamilton-Operator aus einer sehr großen Anzahl von Gliedern, die sich letzten Endes doch weitgehendst gegenseitig kompensieren. Zweitens treten sehr viele höhere Austauschintegrale auf, die nach SLATER¹ nicht vernachlässigbar sind. Drittens: Die Berechnung von Moleküldaten, die aus diesen Gründen zumeist auf rein *numerischem* Wege durchgeführt werden muß, gewährt nur wenig Einsicht in das Problem der chemischen Bindung. Eine solche Einsicht kann nur von übersichtlich gebauten *analytischen* Ausdrücken her gelingen.

Deshalb soll in dieser Arbeit ein Rechenverfahren entwickelt werden, welches diese Mängel nicht — oder zumindest in viel geringerem Maße —

¹ SLATER, J.C.: Rev. Mod. Phys. **25**, 199 (1953).

aufweist, und welches zu erheblichen Teilen die *Korrelation der Elektronen des einzelnen Atoms untereinander mitberücksichtigt*. Wir werden diese Methode in dieser Arbeit am einfachsten Beispiel, nämlich dem des LiH-Moleküls, erläutern. Der wahre Nutzen unserer Methode wird sich jedoch erst bei Molekülen erweisen, die aus sehr *hohen* Atomen aufgebaut sind.

Wir beabsichtigen allerdings nicht, unsere verhältnismäßig übersichtlich gebauten analytischen Ausdrücke für die Austauschintegrale auch numerisch auszuwerten. Einmal wäre der Aufwand an rein numerischer Rechnung zu groß, weil es sich um Austauschintegrale mit den Hartree-Fock-Funktionen des Li-Atoms handelt, die nicht tabelliert sind. Zweitens ist die Bindungsenergie des LiH-Moleküls sowohl von FISCHER-HJALMARS² als auch von KARO und OLSEN³ kürzlich numerisch mittels einer Wechselwirkung von sechs Konfigurationen berechnet worden, so daß unsere Austauschintegrale bereits von diesen Autoren numerisch ausgewertet worden sein dürften. Der Unterschied zwischen unserer Berechnung und derjenigen obiger Autoren besteht zur Hauptsache darin, daß sich bei uns das einzelne Austauschintegral aus bedeutend weniger Termen additiv zusammensetzt, indem gezeigt wird, daß die Summe der bei uns nicht mitgenommenen, aber in ² und ³ mitberücksichtigten Terme exakt Null sein muß, wenn die Korrelation der Elektronen des Einzelatoms untereinander mitberücksichtigt wird. Vermutlich wird unsere Methode bei späterer numerischer Auswertung auch zur Beantwortung des von HURLEY⁴ angeschnittenen Problems beitragen, daß entweder die Berechnungen² oder ³ erhebliche Fehler aufweisen müssen.

§ 2. Die Methode der Wechselwirkung ganzer Systeme, erläutert an der homöopolaren Konfiguration $[(1s)^2 (2s) (u)]$ des LiH-Moleküls

Eigentlich müßte das LiH wie in ² und ³ als Wechselwirkung einer *größeren Anzahl* von Konfigurationen berechnet werden. Da wir hier vor allem am *Prinzipiellen* interessiert sind, so betrachten wir zunächst nur die energetisch tiefste Konfiguration, die nach ² und ³ das größte Gewicht besitzt. In der Näherungsdarstellung mit Einelektronen-Eigenfunktionen des Li-Atoms befinden sich in dieser Konfiguration zwei spinverschiedene Elektronen auf der 1s-Bahn des Li-Atoms, die wir mit *f* bezeichnen wollen; ein Elektron besetzt die 2s-Bahn des Li-Atoms, die

² FISCHER-HJALMARS, I.: Ark. Fysik **5**, 349 (1952).

³ KARO, A.M., u. A.R. OLSEN: Quarterly Progress Report, Solid-State and Molecular Theory Group, Massachusetts Institute of Technology, 15. April 1956.

⁴ HURLEY, A.C.: Quarterly Progress Report, Solid-State and Molecular Theory Group M. I. T., 15. April 1957.

mit g bezeichnet werden soll. Das 4. Elektron befindet sich schließlich auf der $1s$ -Eigenfunktion des H-Atoms.

Bezeichnet r_i den Abstand des i -ten Elektrons vom Li-Kern (vgl. Fig. 1), so nennen wir $f_i \equiv f(r_i)$ bzw. $g_j \equiv g(r_j)$ den Zustand, in welchem f bzw. g vom Elektron i bzw. j besetzt ist. Bezeichne ferner r_{u_k} den Abstand des Elektrons k vom H-Kern, so bedeutet

$$u_k = \pi^{-\frac{1}{2}} \cdot e^{-r_{u_k}}$$

die H-Eigenfunktion, welche vom Elektron k besetzt ist. (Alle Größen werden in dieser Arbeit in atomaren Einheiten gemessen.) i, j, k sind eine der Zahlen 1 bis 4.

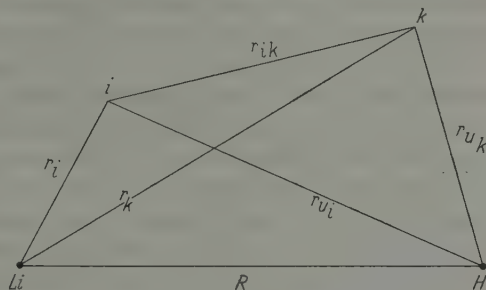


Fig. 1. Bezeichnungen beim LiH-Molekül

Elektron 1 und 2 mögen aufwärts, Elektron 3 und 4 abwärts gerichteten Spin besitzen. Dann stellen wir die zu unserem (homöopolaren) Zustand $[(1s)^2 (2s) (u)]$ gehörige Moleküleigenfunktion Ψ_{hom} als Summe der Produkte aller beteiligten Atomeigenfunktionen in der üblichen Form⁵ dar:

$$\Psi_{\text{hom}} = (f_1 g_2 - f_2 g_1) (f_3 u_4 - f_4 u_3) + (f_1 u_2 - f_2 u_1) (f_3 g_4 - f_4 g_3). \quad (2.1)$$

Ersichtlich ist Ψ_{hom} (2.1) antisymmetrisch in den spinglichen Elektronen.

Multiplizieren wir die Klammern aus und führen die Abkürzung ein

$$\varphi_{i;jk} = f_i (f_j g_k - f_k g_j), \quad (2.2).$$

so nimmt (2.1) die Form an

$$\Psi_{\text{hom}} = u_4 \varphi_{3;12} + u_3 \varphi_{4;21} + u_2 \varphi_{1;34} + u_1 \varphi_{2;43}. \quad (2.3)$$

Der *Grundgedanke unserer Methode* besteht nun darin, die linke Seite von (2.2) nicht mehr als Abkürzung für die rechte Seite von (2.2) anzusehen, welche ersichtlich die Eigenfunktion des freien Li-Atoms als Summe der Produkte der drei Einelektronen-Eigenfunktionen *näherungsweise* darstellt. Sondern wir erweitern jetzt unsere Betrachtungen dahin, daß wir $\varphi_{i;jk}$ in (2.3) als *streng richtige Eigenfunktion des freien Li-Atoms im Grundzustand* ansehen, und zwar diejenige, die bei Vertauschung der Elektronen j und k ihr Vorzeichen umkehrt. Wir verlangen demnach, daß z.B. $\varphi_{3;12}$ die *strenge* Lösung der Differentialgleichung für das freie Li-Atom im Grundzustand

$$(\underline{H}^{(\text{Li})} - E^{(\text{Li})}) \varphi_{3;12} = 0 \quad (2.4)$$

⁵ Siehe z.B. Fußnote 2 und 3 auf S. 300.

sein soll. Hierin bedeutet

$$\underline{H}^{(\text{Li})} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \Delta_i - 3 \sum_{i=1}^3 \frac{1}{r_i} + \sum_{i < k=1}^3 \frac{1}{r_{ik}} \quad (2.5)$$

den Hamilton-Operator und $E^{(\text{Li})}$ die Gesamtenergie des freien Li-Atoms. $E^{(\text{Li})}$ ist also die negative Summe der drei Ionisierungsenergien des Li-Atoms. r_{ik} ist der Abstand der Elektronen i und k ; und Δ_i ist der Laplace-Operator angewendet auf die Koordinaten des i -ten Elektrons. Dann stellt (2.3) in *aller Strenge* die Wechselwirkung des Li-Atoms im Grundzustand mit dem H-Atom im Grundzustand dar, indem Ψ_{hom} (2.3) angesetzt wurde als Summe der Produkte einer *streng richtigen* Eigenfunktion φ des Li-Atoms mit einer Wasserstoff-Eigenfunktion u . Da das gesamte Li-Atom jetzt in (2.3) als ein *einziges* der Differentialgleichung (2.4) genügendes System behandelt wird, so nennen wir unser Verfahren die *Wechselwirkung ganzer Systeme* (abgekürzt WgS).

Um die Energie E_{hom} dieses homöopolaren Zustandes des LiH-Moleküls zu berechnen, hat man bekanntlich den Ausdruck zu bilden

$$E_{\text{hom}} = \frac{\int \Psi_{\text{hom}} \underline{H} \Psi_{\text{hom}} d\tau}{\int \Psi_{\text{hom}}^2 d\tau}; \quad d\tau = d\tau_1 \dots d\tau_4 \quad (2.6)$$

mit Ψ_{hom} aus (2.3) und dem Hamilton-Operator des LiH-Moleküls

$$\underline{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^4 \Delta_i + \frac{3}{R} - 3 \sum_{i=1}^4 \frac{1}{r_i} - \sum_{i=1}^4 \frac{1}{r_{u_i}} + \sum_{i < k=1}^4 \frac{1}{r_{ik}} \quad (2.7)$$

R ist der Abstand beider Kerne. Führt man die Abkürzungen ein

$$\left. \begin{aligned} 2C &= \int u_4 \varphi_{3;12} \underline{H} u_4 \varphi_{3;12} d\tau; & 2c &= \int u_4^2 \varphi_{3;12}^2 d\tau; \\ A &= \int u_1 \varphi_{2;43} \underline{H} u_4 \varphi_{3;12} d\tau; & a &= \int u_1 \varphi_{2;43} u_4 \varphi_{3;12} d\tau; \\ 2B &= \int u_3 \varphi_{4;21} \underline{H} u_4 \varphi_{3;12} d\tau; & 2b &= \int u_3 \varphi_{4;21} u_4 \varphi_{3;12} d\tau, \end{aligned} \right\} \quad (2.8)$$

so ergibt sich entsprechend der üblichen Behandlungsweise des LiH-Moleküls

$$E_{\text{hom}} = \frac{C + A + B}{c + a + b}. \quad (2.9)$$

Das *Neue dieser Arbeit* besteht darin, die Integrale (2.8) in analytisch sehr einfacher und übersichtlicher Weise als Funktion des Kernabstandes R zu berechnen. Zu diesem Zweck berechnen wir zunächst den Ausdruck $\underline{H} u_4 \varphi_{3;12}$, der in den C, A, B (2.8) auftritt. Hierbei beachten wir, daß u_4 der Differentialgleichung

$$-\frac{1}{2} \Delta_4 u_4 - \frac{1}{r_{u_4}} u_4 = E^{(H)} u_4; \quad E^{(H)} = -\frac{1}{2} \quad (2.10)$$

für das freie H-Atom genügt. Drückt man mittels (2.4), (2.5), (2.10) in dem auf $u_4 \varphi_{3;12}$ angewendeten Operator \underline{H} (2.7) die Δ_i durch Orts-

funktionen aus, so erhält man

$$\underline{H} u_4 \varphi_{3;12} = \left(\frac{3}{R} - \frac{3}{r_4} - \frac{1}{r_{u_1}} - \frac{1}{r_{u_2}} - \frac{1}{r_{u_3}} + \frac{1}{r_{14}} + \frac{1}{r_{24}} + \frac{1}{r_{34}} \right) u_4 \varphi_{3;12}. \quad (2.11)$$

Hierin ist der konstante Term $E^{(\text{Li})} + E^{(\text{H})}$, d.h. die gesamte inneratomare Energie des Systems, der Einfachheit halber fortgelassen worden. Hierdurch ist gewährleistet, daß die Molekülenergie (2.9) bei unendlich großem Kernabstand R gegen 0 geht.

Da $u_4 \varphi_{3;12}$ einen Molekülzustand darstellt, in welchem sich die Elektronen 1, 2, 3 beim Li, das Elektron 4 beim H aufhalten, so enthält der *effektive Hamilton-Operator* (2.11), der für die weitere Berechnung der Größen (2.8) alleine in Frage kommt, nur noch die *zwischenatomaren* Abstände und zwar *sämtliche*. Die Δ -Operatoren und sämtliche *inneratomaren* in (2.7) aufgetretenen Abstände sind mittels (2.4), (2.5), (2.10) eliminiert worden, was ersichtlich eine erhebliche Vereinfachung der Rechnung bedeutet. Da dieser Eliminationsprozeß unter Verwendung der *streng richtigen* Eigenfunktion (2.4) des Li-Atoms geschah, so ist durch diesen Rechenprozeß die *Korrelation der Elektronen des Li-Atoms untereinander* in Rechnung gestellt worden. Es liegt hier einer der wenigen Fälle der theoretischen Physik vor, in denen die Erweiterung der Betrachtungsweise (Mitberücksichtigung der Korrelation) gleichzeitig eine starke Vereinfachung der Rechentechnik zur Folge hat. Ersichtlich lassen sich alle allgemeinen Aussagen dieses Absatzes auf Moleküle mit beliebig höheren Atomen anwenden.

Durch Einsetzen von (2.11) in (2.8) berechnen wir jetzt die C , A , B explizit. Da die streng richtige Atomeigenfunktion $\varphi_{3;12}$ nicht explizit bekannt ist, so *approximieren wir* jetzt mit einer in §3 noch zu erbringenden näheren Begründung $\varphi_{3;12}$ *durch die rechte Seite von* (2.2). Wir benutzen hierbei stets die bestmögliche Approximation von $\varphi_{3;12}$ durch Einelektronen-Eigenfunktionen f , g ; d.h. die Approximation durch die Lösung der *Hartree-Fock-Gleichungen für die Eigenfunktionen f und g des Li-Atoms*. Dann sind die f und g als orthonormal anzusehen. Führt man ferner die Überlappingsintegrale zwischen f und u bzw. g und u ein:

$$S_{uf} = \int u_i f_i d\tau_i, \quad S_{ug} = \int u_i g_i d\tau_i, \quad (2.12)$$

so ergibt sich für die Größen (2.8):

$$c = 1; \quad (2.13) \quad a = S_{ug}^2; \quad (2.14) \quad b = -S_{uf}^2. \quad (2.15)$$

$$C = \underbrace{\frac{3}{R}}_{\substack{\text{Kern} \leftarrow \\ \rightarrow \text{Kern}}} - \underbrace{\int \frac{3u_4^2}{r_4} d\tau_4}_{\substack{\text{H-Wolke} \leftarrow \\ \rightarrow \text{Li-Kern}}} - \underbrace{\int \frac{2f_1^2 + g_1^2}{r_{u_1}} d\tau_1}_{\substack{\text{Li-Wolke} \leftarrow \\ \rightarrow \text{H-Kern}}} + \underbrace{\int \frac{(2f_1^2 + g_1^2) u_4^2}{r_{14}} d\tau_1 d\tau_4}_{\substack{\text{Wolke} \leftarrow \\ \rightarrow \text{Wolke}}} \quad (2.16)$$

$$A = N_{\sigma\sigma} - \eta, \quad (2.17)$$

wobei

$$N_{\sigma\sigma} = \int \left\{ \underbrace{\frac{3}{R} - 2 \int \frac{f_2^2}{r_{u_2}} d\tau_2}_{Q_{ff}(R)} - \underbrace{\frac{3}{r_4} + 2 \int \frac{f_2^2}{r_{24}} d\tau_2}_{-Q_{ff}(r_4)} - \frac{1}{r_{u_1}} + \frac{1}{r_{14}} \right\} u_1 g_1 u_4 g_4 d\tau_1 d\tau_4 \quad (2.19)$$

$$\eta = S_{uf} \int \left(\frac{1}{r_{24}} - \frac{1}{r_{u_2}} \right) f_2 g_2 u_4 g_4 d\tau_2 d\tau_4 + S_{ug} \int \left(\frac{1}{r_{24}} - \frac{1}{r_{u_2}} \right) f_2 g_2 u_4 f_4 d\tau_2 d\tau_4 \quad (2.20)$$

$$B = -N_{ss},$$

wobei

$$N_{ss} = \int \left\{ \underbrace{\frac{3}{R} - \int \frac{f_2^2 + g_2^2}{r_{u_2}} d\tau_2}_{Q_{fg}(R)} - \underbrace{\frac{3}{r_4} + \int \frac{f_2^2 + g_2^2}{r_{24}} d\tau_2}_{-Q_{fg}(r_4)} - \frac{1}{r_{u_3}} + \frac{1}{r_{34}} \right\} u_3 f_3 u_4 f_4 d\tau_3 d\tau_4 \quad (2.21)$$

Insgesamt nimmt daher (2.9) die Form an

$$E_{\text{hom}} = \frac{C + N_{\sigma\sigma} - \eta - N_{ss}}{1 + S_{ug}^2 - S_{uf}^2} \quad (2.22)$$

Daß ein Ausdruck für die Energie vom Typus (2.22) resultiert, ist altbekannt⁶. $N_{\sigma\sigma}$ stellt die Anziehung des H-Atoms durch das g -(Valenz-) Elektron des Li in Rechnung, während $-N_{ss}$ die Abstoßung der doppelt besetzten j - ($1s$ -) Schale des Li- auf das H-Atom darstellt. Bei Vernachlässigung der höheren Austauschintegrale im Zähler und der Überlappungsintegrale im Nenner wird in der Literatur (vgl. Fußnote 6) der Wert

$$E_{\text{hom}} = C + (ug) - (uf) \quad (2.23)$$

angegeben, wobei (ug) , das unserem $N_{\sigma\sigma}$ entspricht, definiert ist als

$$(ug) = \int h u_1 g_1 u_4 g_4 d\tau_1 d\tau_4; \quad (2.24)$$

aber es wird nie explizit angegeben, was die Abkürzung h im einzelnen bedeuten soll. Entsprechendes gilt für (uf) , das unserem N_{ss} entspricht. Wir können dagegen eine sehr übersichtliche Formel für dieses h angeben, nämlich:

Das Integral $N_{\sigma\sigma}$ (2.18) ist vom Typ des Heitler-Londonschen Austauschintegrals für die Wechselwirkung zweier Elektronen 1, 4 zwischen den Eigenfunktionen u und g zweier verschiedener Atome. $1/r_{14}$ stellt die Coulombsche Abstoßung zwischen beiden Elektronen dar; $-1/r_{u_1}$ bedeutet die Anziehung des Elektrons 1 durch den H-Kern. Die in (2.18) definierten Größen $Q_{ff}(R)$ bzw. $-Q_{ff}(r_4)$ stellen ersichtlich die elektrostatische Wechselwirkung dar, welche der (einfach positiv geladene) Rumpf des Li-Atoms auf den H-Kern bzw. auf das Elektron 4

⁶ HELLMANN, H.: Einführung in die Quantenchemie, S. 219. Leipzig u. Wien: Franz Deuticke 1937.

ausübt. Hierbei besteht der Li-Rumpf aus dem dreifach geladenen Kern und der Wolke der beiden f - ($1s$ -) Elektronen, d.h. der beiden Elektronen des Li, die in $N_{\sigma\sigma}$ (2.18) ihren Platz nicht mit der Eigenfunktion u des H-Atoms austauschen. — $Q_{ff}(r_4)$ ist also genau das Hartree-Potential, in welchem das g - (Valenz-) Elektron 4 des freien Li-Atoms verläuft. Will man formal den Ausdruck (2.18) auf die Gestalt (2.24) bringen, so hat man ersichtlich zu schreiben:

$$N_{\sigma\sigma} = \int h_{ff} u_1 g_1 u_4 g_4 d\tau_1 d\tau_4, \text{ wobei } h_{ff} = Q_{ff}(R) - Q_{ff}(r_4) - \frac{1}{r_{u_1}} + \frac{1}{r_{14}}. \quad (2.25)$$

Entsprechend wäre bei der Diskussion von N_{ss} (2.21) die Größe $Q_{fg}(R)$ bzw. $-Q_{fg}(r_4)$ als elektrostatische Wechselwirkung, die der Li-Rumpf auf den H-Kern bzw. das Elektron 4 ausübt, zu interpretieren. Da der Austausch hier im Gegensatz zu $N_{\sigma\sigma}$ durch ein f -Elektron geschieht, so besteht jetzt der Li-Rumpf aus dem dreifach geladenen Kern, der Wolke des anderen f -Elektrons und der Wolke des g -Elektrons des Li.

Nach (2.18) verhält sich $Q_{ff}(r_4)$ für Abstände r_4 vom Li-Kern, die größer sind als der Radius der f - ($1s$ -) Schale des Li-Atoms, näherungsweise wie $1/r_4$. Da der in (2.25) auftretende Integrand $u_4 \cdot g_4$ seinen größten Wert in Nähe des H-Kerns, also für große r_4 besitzt, so darf bei der Integration (2.25) nahezu $Q_{ff}(r_4) = 1/r_4$ gesetzt werden. Mit der gleichen Begründung ist nahezu $Q_{ff}(R) = 1/R$ zu setzen. Deshalb hat h_{ff} (2.25) praktisch die Gestalt des zwischenatomaren Operators der Heitler-Londonschen Theorie des H_2 -Moleküls. Deshalb muß $N_{\sigma\sigma}$ (2.25) qualitativ gesehen in gleicher Weise vom Kernabstand abhängen wie das Heitler-Londonsche Austauschintegral des H_2 -Moleküls, also $N_{\sigma\sigma} < 0$ beim beobachteten Kernabstand.

Ferner erkennt man, daß bei uns keinerlei *vierfachen* Austauschintegrale und nur das belanglos kleine dreifache Austauschintegral η (2.19) auftritt. Würde man dagegen beim üblichen Verfahren in (2.23) alle mehrfachen Austauschintegrale mitnehmen, so müßten in (2.23) noch sehr lange Zusatzterme addiert werden (vgl. Fußnote 6 auf S. 304). Daß diese bei uns fast völlig fortfallen, liegt daran, daß der in allen Formeln auftretende effektive Hamilton-Operator (2.11) viel kürzer ist als der beim üblichen Verfahren verwendete vollständige Hamilton-Operator (2.7). *Die in (2.8) mitberücksichtigte Korrelation der Elektronen des Li-Atoms bewirkt daher eine erhebliche Vereinfachung der Rechnungen, indem die höheren Austauschintegrale fast ganz entfallen.*

Wir zeigen kurz, daß die beiden dreifachen Austauschintegrale (2.19) praktisch vernachlässigbar klein sind. Wir beschränken uns hierbei auf das erste der beiden Integrale. Die Kleinheit rührt einerseits daher, daß dieses Integral das Produkt eines zweifachen Austauschintegrals mit einem Überlappungsintegral S_{uf} ist, das seinerseits erheblich kleiner als 1 ist. Andererseits ist noch zu berücksichtigen, daß das eine im Integranden von (2.19) stehende Produkt $u_4 \cdot g_4$ vorwiegend in Nähe des H-Kernes von 0 verschieden ist, während das andere im Integranden von (2.19) stehende Produkt $f_2 \cdot g_2$ nur in Nähe des Li-Kernes wesentlich von 0 verschieden ist. Deshalb ist im Mittel nahezu $1/r_{24} = 1/r_{u_2}$, so daß sich die beiden Anteile des Integranden nahezu kompensieren. Hinzu kommt noch, daß die Ladungswolke

$f_2 \cdot g_2$ wegen der Nullstelle von g_2 an verschiedenen Stellen des Raumes verschiedenes Vorzeichen besitzt; und schon aus diesem Grunde bei der Integration praktisch nichts resultiert.

Wie ferner aus dem zu (2.16) gehörigen Text hervorgeht, stellt C die Coulombsche Wechselwirkung zwischen dem Li- und dem H-Atom dar.

§ 3. Kritik und Vergleich unseres Verfahrens mit der üblichen Methode

Wir wollen nunmehr zeigen, daß unsere Methode der WgS nicht nur viel *einfacher*, sondern auch *richtiger* ist als das sonst übliche Verfahren, bei welchem während der gesamten Rechnung der *volle* Hamilton-Operator (2.7) beibehalten und mit den Eielektronen-Atomeigenfunktionen gerechnet wird. Zu diesem Zweck betrachten wir zunächst die Integrale der kinetischen Energie, d.h. diejenigen Integrale, welche vom Hamilton-Operator her den Laplace-Operator enthalten, wie beispielsweise das Integral

$$\int f_1 u_2 f_3 g_4 \Delta_2 (f_1 g_2 f_3 u_4) d\tau = S_{ug} \int u_2 \Delta_2 g_2 d\tau. \quad (3.1)$$

Die im Integranden von (3.1) stehende Funktion $\Delta_2 g_2$, die im wesentlichen die Krümmung der Li-Eigenfunktion g_2 darstellt, besitzt ihre größten Werte in Nähe des Li-Kernes, wo g_2 zwar klein ist, aber verhältnismäßig stark oszilliert. Da hier g_2 und daher auch Δg_2 verhältnismäßig schlecht bekannt sind, so lassen sich die Integrale des Typs (3.1) in der Praxis nur ungenau berechnen, wie bereits FISCHER-HJALMARS⁷, FREEMAN⁸ u. a. bemerkten.

Diese Integrale hatten wir jedoch mittels (2.4) auf streng richtigem Wege in Integrale verwandelt, welche den Laplace-Operator *nicht* enthalten, sondern nach (2.18) beispielsweise von der Form sind:

$$\int \frac{u_2 g_2 u_4 g_4}{r_{24}} d\tau_2 d\tau_4. \quad (3.2)$$

Da der jetzt im Integranden stehende Faktor $u_2 \cdot g_2$ jedoch in Nähe des H-Kerns wesentlich von 0 verschieden ist, wo g_2 und daher auch das Produkt $u_2 \cdot g_2$ sehr genau bekannt ist, so haben wir jetzt die Fehlerquelle, die in der ungenauen Kenntnis der Funktion $\Delta_2 g_2$ in Nähe des Li-Kerns lag, völlig ausgeschaltet.

Darüber hinaus haben wir durch die Elimination der Δ -Glieder einen *prinzipiellen* Fehler der üblichen Methode vermieden, der davon herrührt, daß dort während der gesamten Rechnung die Eigenfunktion des Li-Atoms näherungsweise als Summe der Produkte von Eielektronen-

⁷ FISCHER-HJALMARS, I.: Ark. Fysik **11**, 529 (1957).

⁸ FREEMAN, A. J.: Quarterly Progress Report, Solid-State and Molecular Theory Group M. I. T., 15. Juli 1955.

Eigenfunktionen dargestellt wird, d.h. dort die Korrelation der Elektronen vernachlässigt wird. Da wir die den Laplace-Operator enthaltenden Glieder des Hamilton-Operators (2.7) mittels der streng richtigen Eigenfunktion des Li-Atoms (2.4) eliminiert hatten, so haben wir — wenigstens zunächst — diesen prinzipiellen Fehler völlig vermieden.

Allerdings tritt dieser prinzipielle Fehler am Ende der Rechnung, als wir die streng richtige Eigenfunktion des Li-Atoms durch ein Produkt von Einelektronen-Atomeigenfunktionen gemäß (2.2) approximierten, auch bei unserer Methode wieder auf. Aus folgendem Grunde wird dieser Fehler bei der WgS im Gegensatz zur üblichen Methode sehr *klein* bleiben: Die Korrelation zweier spinverschiedener Elektronen 2, 4 ist *groß*, wenn ihr Abstand r_{24} *klein* ist. Dieser Abstand ist aber sicher immer dann klein, wenn die Abstände r_2 , r_4 der beiden Elektronen vom Li-Kern klein sind. Diejenigen Integrale, in denen *kleine* Abstände der Elektronen vom Li-Kern einen verhältnismäßig großen Beitrag liefern, sind jedoch gerade die Integrale der kinetischen Energie. Da diese bei der üblichen Methode einzeln ausgewertet werden, so ist der prinzipielle Fehler, der von der Nichtberücksichtigung der Elektronen-Korrelation bei der üblichen Methode herrührt, hier besonders *groß*. Wir hatten diese Integrale auf strengem Wege in Integrale vom Typ (3.2) umgewandelt, deren Integrand in Nähe des H-Atoms, d.h. für *große* Abstände r_2 , r_4 der Elektronen vom Li-Kern groß ist. In diesen Integralen ist daher auch r_{24} im Mittel *groß*, d.h. die Elektronen-Korrelation *klein*. Aus diesem Grunde wird bei uns der Fehler, der davon herrührt, daß wir am Ende der Rechnung die streng richtige Li-Eigenfunktion durch Einelektronen-Eigenfunktionen gemäß (2.2) approximierten, also erst *am Ende der Rechnung* die Korrelation unberücksichtigt ließen, verhältnismäßig klein bleiben.

Nimmt man hinzu, daß bei der üblichen Methode rein rechentechnisch eine zusätzliche Fehlerquelle dadurch auftritt, daß dort eine sehr große Anzahl von Termen addiert wird, die sich nach unserer Methode exakt kompensieren, so erkennt man, daß auch aus diesem Grunde unsere Methode der WgS viel genauer sein dürfte.

Die Verkürzung des Hamilton-Operators und die damit verbundene Herabsetzung des Rechenfehlers wird noch krasser, wenn man vom LiH zu den chemisch verwandten Molekülen KH und CsH übergeht. Bezeichnet n die Anzahl der Elektronen eines solchen Moleküls ($n=4$ bei LiH; $n=20$ bei KH; $n=56$ bei CsH), so enthält ersichtlich hier der (2.7) entsprechende *volle* Hamilton-Operator $1 + \frac{5}{2}n + \frac{1}{2}n^2$ Glieder, während der (2.11) entsprechende *effektive* Hamilton-Operator unserer Theorie nur $2n$ Glieder aufweist. Im Falle des CsH käme demnach unser Verfahren auf eine Verkürzung des Hamilton-Operators von 1609 Gliedern auf 112 Glieder hinaus.

§ 4. Der heteropolare Zustand $[(1s)^2 (\hat{u})^2]$ des LiH-Moleküls

Abschließend soll noch nach der Methode der WgS der Ionenterm Li^+H^- berechnet werden, weil dieses Problem als stellvertretend für alle diejenigen Fälle angesehen werden kann, in denen *beide* Atome (Ionen) ein System von *mehreren* Elektronen darstellen. Bezeichne \hat{f} die doppelt besetzte $1s$ -Eigenfunktion des Li^+ ; und \hat{u} sei die doppelt besetzte Eigenfunktion des H^- . Dann lautet die Eigenfunktion des Ionenzustandes $[(1s)^2 (\hat{u})^2]$ des Moleküls bekanntlich

$$\Psi_{\text{het}} = F_{13} U_{24} - F_{14} U_{23} - F_{23} U_{14} + F_{24} U_{13}. \quad (4.1)$$

Hierin bedeuten F_{ij} und U_{kl} zunächst Abkürzungen für das Produkt zweier Einelektronen-Eigenfunktionen, nämlich:

$$F_{ij} = \hat{f}_i \hat{f}_j; \quad (4.2) \quad U_{kl} = \hat{u}_k \hat{u}_l. \quad (4.3)$$

Entsprechend (2.2), (2.5) verallgemeinern wir auch hier den Ansatz (4.1) dahin, daß F_{ij} bzw. U_{kl} als *streng richtige Eigenfunktionen des freien Li^+ - bzw. H^- -Ions* anzusehen sind, die also den Differentialgleichungen genügen:

$$-\frac{1}{2} (\Delta_1 + \Delta_3) F_{13} + \left(-\frac{3}{r_1} - \frac{3}{r_3} + \frac{1}{r_{13}} \right) F_{13} = E^{(\text{Li}^+)} F_{13}; \quad (4.4)$$

$$-\frac{1}{2} (\Delta_2 + \Delta_4) U_{24} + \left(-\frac{1}{r_{u_2}} - \frac{1}{r_{u_4}} + \frac{1}{r_{24}} \right) U_{24} = E^{(\text{H}^-)} U_{24}. \quad (4.5)$$

Unter Verwendung von (2.7) erhält man jetzt entsprechend (2.11) für den bei der Energieberechnung stets auftretenden effektiven Hamilton-Operator des heteropolaren Zustandes:

$$\left. \begin{aligned} \underline{H} F_{13} U_{24} = & \left(\frac{3}{R} - \frac{3}{r_2} - \frac{3}{r_4} - \frac{1}{r_{u_1}} - \frac{1}{r_{u_3}} + \right. \\ & \left. + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{r_{14}} + \frac{1}{r_{34}} + I^{(\text{Li})} - \varepsilon^{(\text{H})} \right) F_{13} U_{24}. \end{aligned} \right\} \quad (4.6)$$

Hierbei ist $I^{(\text{Li})} - \varepsilon^{(\text{H})}$ die Differenz von Ionisierungsspannung des Li-Atoms und Elektronenaffinität des H-Atoms. Diese Konstante muß stehen, weil sie ersichtlich gleich ist der Energiedifferenz unseres Ionenzustandes und des im § 2 berechneten homöopolaren Zustandes bei unendlich großem Kernabstand. Da wir annehmen wollen, daß die streng richtigen Differentialgleichungen (4.4), (4.5) die inneratomaren Eigenschaften völlig richtig wiedergeben*, so entnimmt man diese Differenz am einfachsten und richtigsten der Erfahrung. Auch hier treten im effektiven Hamilton-Operator (4.6) nur die *zwischenatomaren* Abstände auf, und zwar *sämtliche*.

* Dies ist nur bei Vernachlässigung relativistischer Effekte völlig richtig.

Der Erwartungswert der Energie unseres heteropolaren Molekülzustandes ist

$$E_{\text{het}} = \frac{\int \Psi_{\text{het}} \underline{H} \Psi_{\text{het}} d\tau}{\int \Psi_{\text{het}}^2 d\tau}, \quad d\tau = d\tau_1 \dots d\tau_4 \quad (4.7)$$

mit \underline{H} aus (2.7) und Ψ_{het} aus (4.1). Unter Verwendung von (4.6) ergibt sich, nachdem in den Endformeln die F_{ij} und U_{kl} wiederum durch die Werte (4.2), (4.3) approximiert wurden, entsprechend dem Verfahren des §2:

$$E_{\text{het}} = I(\text{Li}) - \varepsilon(\text{H}) + \frac{\tilde{C} - 2\tilde{A} + \tilde{B}}{1 - 2S_{\hat{u}\hat{f}}^2 + S_{\hat{u}\hat{f}}^4}, \quad (4.8)$$

Hierin ist $S_{\hat{u}\hat{f}}$ entsprechend (2.12) definiert; und für die Größen im Zähler erhält man

$$\tilde{C} = \frac{3}{R} - \int \frac{6\hat{u}_2^2}{r_2} d\tau_2 - \int \frac{2\hat{f}_1^2}{r_{u_1}} d\tau_1 + \int \frac{4\hat{f}_1^2 \hat{u}_2^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \quad (4.9)$$

$$\tilde{A} = \int \left\{ \overbrace{\frac{3}{R} - \int \frac{3\hat{u}_2^2}{r_2} d\tau_2 - \int \frac{\hat{f}_1^2}{r_{u_1}} d\tau_1 + \int \frac{\hat{f}_1^2 \hat{u}_2^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2}^{Q(R)} - \underbrace{\frac{3}{r_4} + \int \frac{\hat{f}_1^2}{r_{14}} d\tau_1}_{-Q'(r_4)} - \underbrace{\frac{1}{r_{u_3}} + \int \frac{\hat{u}_2^2}{r_{23}} d\tau_2}_{-Q''(r_3)} + \frac{1}{r_{34}} \right\} \hat{u}_3 \hat{f}_3 \hat{u}_4 \hat{f}_4 d\tau_3 d\tau_4 \quad (4.10)$$

$$\tilde{B} = S_{\hat{u}\hat{f}}^4 \frac{3}{R} - S_{\hat{u}\hat{f}}^3 \int \frac{6\hat{f}_2 \hat{u}_2}{r_2} d\tau_2 - S_{\hat{u}\hat{f}}^2 \int \frac{2\hat{f}_1 \hat{u}_1}{r_{u_1}} d\tau_1 + \left. + 4 S_{\hat{u}\hat{f}}^2 \int \frac{\hat{f}_1 \hat{u}_1 \hat{f}_2 \hat{u}_2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \right\} \quad (4.11)$$

\tilde{C} ist ersichtlich die Coulombsche Wechselwirkung des Li^+ - und H^- -Ions. \tilde{A} ist wiederum vom Typ des Heitler-Londonschen Austauschintegrals für die Wechselwirkung der Elektronen 3 und 4 zwischen den Eigenfunktionen \hat{f} und \hat{u} der beiden Ionen. Der zweifach geladene Li^+ -Rumpf besteht aus dem dreifach geladenen Kern und der Ladungswolke des einen auf der \hat{f} -Bahn des Li^+ - befindlichen Elektrons. Der neutrale H^- -Rumpf besteht aus dem einfach geladenen Kern, der von der Ladungswolke eines \hat{u} -Elektrons umgeben ist. Aus diesem Grunde stellen die in Formel (4.10) erläuterten Bezeichnungen dar: $Q(R)$ die elektrostatische Wechselwirkung beider Rumpfe; $-Q'(r_4)$ die Anziehung des Li^+ -Rumpfes auf Elektron 4; $-Q''(r_3)$ das elektrostatische Potential, welches der H^- -Rumpf auf das Elektron 3 ausübt. Bei den für die Ausführung der Integration (4.10) maßgeblichen großen Abständen r_4 bzw. R . bzw. r_3 ist entsprechend dem Kleindruck von S. 305 ersichtlich nahezu $Q'(r_4) = 2/r_4$; $Q(R) = 0$; $Q''(r_3) = 0$. — Das (kleine) vierfache Austauschintegral (4.11) ist umständlicher zu interpretieren.

Auch hier wird der Nutzen unserer Methode ersichtlich, indem sie 1. alle inneratomaren Größen mit vollem Recht der Erfahrung entnimmt, was zumeist genauer sein dürfte als eine Neuberechnung. 2. Werden alle zwischenatomaren Größen (Austauschintegrale) mit (zumeist) tabellierten Funktionen (Lösungen der Hartree-Fock-Gleichungen des Einzelatoms) berechnet. In dieser Hinsicht dürfte unser Verfahren viel einfacher durchzuführen sein als die Methode von Roothaan⁹, welche im Grunde genommen bei jedem neu behandelten Molekül die Neuberechnung inneratomarer Größen vornehmen muß.

Ferner kann unser Verfahren ersichtlich nur mit *reinen* Zuständen des Einzelatoms, aber nicht mit *gemischten* Zuständen (Valenzzustand, Hybridisierung) operieren. Denn nur die reinen Atomzustände genügen einer Differentialgleichung vom Typ (2.4), mittels derer die Korrelation der Elektronen des Einzelatoms mit in die Rechnung aufgenommen wurde. Für die genaue Berechnung von Moleküldaten ist das Rechnen mit hybridisierten Eigenfunktionen des Einzelatoms daher nicht nur, wie Heitler¹⁰ betont, eine zweifelhafte Näherung; sondern wir können die Heitlersche Argumentation dahin ergänzen, daß diese Näherung — wenn sie bis in alle Einzelheiten durchgeführt wird — rein rechentechnisch gesehen viel umständlicher und ungenauer sein dürfte als unser Verfahren der WgS.

⁹ Roothaan, C.C.J.: Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951).

¹⁰ Heitler, W.: Helv. chim. Acta **38**, 5 (1955).

From the Institut Henri Poincaré, Université de Paris

A Static Cosmological Model

By
D.K. SEN

(Eingegangen am 1. Juli 1957)

A static cosmological model of the universe based on LYRA's modified Riemannian Geometry is proposed. The red-shift of spectral lines from extra-galactic nebulae is shown to be a consequence of an inherent geometrical property of the model independent of expansion. The model is similar to the static EINSTEIN model but shows a red-shift and has a finite density even without the introduction of a cosmological constant.

Introduction. The discovery of Hubble-effect [1] seems to have firmly established the idea of an expanding universe in cosmological theories. This is of course based on the usual interpretation of red-shift as a Doppler effect. When velocities of nebulae, as such determined were reasonably small enough nobody thought of any alternative explanation of the phenomenon of red-shift. But when distant nebulae were found to have enormous velocities of the order of seventh or fifth that of light some people began to think about alternative explanations of red-shift. The attempts of Zwicky to explain red-shift as a reddening due to gravitational fields of the galaxies or the possibility of a Compton-effect in interstellar space or the alternative possibility of a "fatigue" effect of photons with age are however all very tentative and have not led to any definite suggestions. One is therefore forced to consider the idea of an expanding universe seriously even though one may dislike it. An elaborate system of expanding universe theories (FRIEDMANN-LEMAITRE-EDDINGTON [2], BONDI-GOLD-HOYLE [3] and JORDAN [4]) have been developed by various authors. The theories of BONDI-GOLD-HOYLE and JORDAN have even introduced the revolutionary idea of continuous creation of matter out of nothing.

Let us first consider the theoretical arguments and observational evidences which led to the hypothesis of an expanding universe.

Theoretical NEUMANN [5] and SEELIGER [6] in trying to apply Newtonian mechanics to the universe as a whole, were faced with the difficulty that according to Newtonian cosmology a static universe would mean a zero density of matter.

In relativistic cosmology EINSTEIN [7] found the same difficulty and had to introduce a cosmological term λg_{ik} in the field equations to

obtain a non-zero density of a static universe. The de SITTER [8] model, on the other hand, shows a red-shift but is empty. There is however no theoretical justification of the cosmological term and EINSTEIN of late was in favour of dropping it out of the field equations. But the field equations without the cosmological term

$$R_{ik} - \frac{1}{2} g_{ik} R = -k T_{ik}$$

have non-static solutions for $\rho \neq 0$.

Observational. (a) Direct: The most direct observational evidence is the Hubble-effect. If interpreted as a Doppler-effect it implies an expanding universe.

(b) Indirect: (i) The present state of the universe as observed is one of thermodynamic disequilibrium. In a static universe of infinite age there will eventually be a thermodynamic equilibrium.

(ii) The galaxies are found to be undergoing an evolutionary process. That is, one can attribute an age to them. In a static universe of infinite age this is difficult to understand.

(iii) OLBER's paradox is easily explained in an expanding universe (see BONDI [9]).

In this paper we shall first show that it is possible to remove the theoretical difficulty of having to introduce a cosmological constant in a static model by basing our field equations on a modified Riemannian Geometry. Here HUBBLE's constant itself plays the role of a cosmological constant and hence one obtains a relation between the density and the HUBBLE's constant which is similar to that of existing non-static cosmological theories (in fact differs only by a numerical factor). Then, the Hubble-effect is shown to be a natural consequence of an inherent geometrical property of the model independent of expansion.

As for the indirect observational evidences one might argue in favour of a static universe, that due to vastness of space and time the observed thermodynamical disequilibrium at our epoch only shows a local and temporal disequilibrium and by no means disprove the hypothesis of large scale thermodynamic equilibrium of the universe as a whole. The evidence b (ii) becomes decisive in favour of an expanding universe only when one interrelates the formation of galaxies, stars and consequently the origin of elements etc. with the large scale basic properties of the universe. The difficulty may be removed if one assumes that the formation of galaxies etc. are due to causes independent of the large scale static nature of the universe. The same may be said of b (iii). OLBER's paradox may be explained in a static universe if one assumes that the stars did not start radiating until some moment (see BONDI [9]). Or

one may say that the reddening of light rays from distant stars causes the total intensity reaching an observer to be finite.

A philosophical argument in favour of a static universe of infinite age may also be provided. In all existing cosmological theories the concept of "creation" or a "beginning" is implied; either

(a) creation in the past, initial catastrophe etc. (Relativistic cosmology, Kinematic relativity)

or (b) continuous creation out of nothing (BONDI-GOLD-HOYLE and JORDAN).

The concept of a "beginning" is logically incomprehensible, because if the "beginning" should be the "cause" of the "present", one is immediately led to the question: what is the cause of the beginning? The idea of continuous creation is equally incomprehensible. The only logically comprehensible idea seems to be a beginningless and endless universe without "creation". In this connection we may mention here a remark of H. DINGLE on the philosophical aspects of cosmology [10].

"Now it is well known that, according to the cosmology of the late Sir ARTHUR EDDINGTON, the universe was once in equilibrium; it was the static EINSTEIN universe familiar in the early days of the relativity theory. But EDDINGTON showed that this universe was unstable — that is to say, if it was disturbed it would not return to its original state but would start and continue to expand or contract — and in this way he accounted for the present observed recession of the extra-galactic nebulae. But what, then, disturbed it? If something outside, the system considered was not the universe; if something inside, the system considered was not in equilibrium. Actually EDDINGTON chose the latter alternative, but he did not face the problem of explaining how the original universe could have been both in equilibrium and not in equilibrium. Yet the problem remains, and is clearly not one to be settled by observation; it is a problem of the philosophy of science."

The following theory is based on LYRA's modification of Riemannian Geometry [11], which may also be considered as a modification of WEYL's Geometry [12].

In LYRA's geometry WEYL's concept of gauge, which is essentially a metrical concept is modified by introducing a gauge function in affine space. The gauge then has the same status as the coördinate system and together they form a so-called "Reference system" (= Coördinate system + Gauge). In an arbitrary reference system the components of an affine connexion are then $\Gamma_{k\alpha}^i - \frac{1}{2} \delta_k^i \varphi_\alpha$ instead of only $\Gamma_{k\alpha}^i$ with arbitrary φ_α . The parallel transfer of length of a vector is integrable and therefore the objection against WEYL's theory does not arise in this case.

1. LYRA'S Geometry

Reference systems. Relative to a n -dimensional coördinate system one defines according to LYRA the displacement vector from a point $P = (x^i)$ to a neighbouring point $P' = (x^i + dx^i)$ not by the coördinate differentials dx^i but by the n numbers $\xi^i = \kappa^\circ dx^i$ where κ° is a non-zero analytical function of the coördinates. The function κ° fixes the gauge of the system and together with the coördinate system x^i form a so-called "Reference system" (κ°, x^i).

The transformation to a new reference system $(\bar{\kappa}^\circ, \bar{x}^i)$ is given by the $n+1$ functions

$$\left. \begin{aligned} x^i &= x^i(\bar{x}^1, \dots, \bar{x}^n) \\ \kappa^\circ &= \kappa^\circ(\bar{x}^1, \dots, \bar{x}^n, \bar{\kappa}^\circ), \end{aligned} \right\} \quad (1.1)$$

where $\partial \kappa^\circ / \partial \bar{\kappa}^\circ$ and $\text{Det. } \partial x^i / \partial \bar{x}^k \neq 0$.

Under the transformation (1.1) the components of a contravariant vector ξ^i is transformed according to

$$\bar{\xi}^i = \lambda \frac{\partial \bar{x}^i}{\partial x^k} \xi^k, \quad (1.2)$$

where $\lambda = \bar{\kappa}^\circ / \kappa^\circ$, the gauge factor of the transformation. The components of mixed tensor of rank $r+s$ is transformed according to

$$\bar{A}_{\sigma_1 \dots \sigma_s}^{e_1 \dots e_r} = \lambda^{r-s} \frac{\partial \bar{x}^{e_1}}{\partial x^{k_1}} \dots \frac{\partial \bar{x}^{e_r}}{\partial x^{k_r}} \cdot \frac{\partial x^{l_1}}{\partial \bar{x}^{\sigma_1}} \dots \frac{\partial x^{l_s}}{\partial \bar{x}^{\sigma_s}} A_{l_1 \dots l_s}^{k_1 \dots k_r} \quad (1.3)$$

and a tensor-density according to

$$\bar{\mathfrak{A}}_{\sigma_1 \dots \sigma_s}^{e_1 \dots e_r} = \lambda^{r-s-n} \text{Det. } \frac{\partial x^i}{\partial \bar{x}^k} \frac{\partial \bar{x}^{e_1}}{\partial x^{k_1}} \dots \frac{\partial \bar{x}^{e_r}}{\partial x^{k_r}} \cdot \frac{\partial x^{l_1}}{\partial \bar{x}^{\sigma_1}} \dots \frac{\partial x^{l_s}}{\partial \bar{x}^{\sigma_s}} \mathfrak{A}_{l_1 \dots l_s}^{k_1 \dots k_r}. \quad (1.4)$$

The volume integral $\int \mathfrak{A}_{\sigma_1 \dots \sigma_s}^{e_1 \dots e_r} \kappa^\circ dx^1 \dots dx^n$ is a tensor density, and the integral of a scalar density is invariant.

The affine connexion. There exists for every point P a local reference system $(\bar{\kappa}^\circ, \bar{x}^i)$ in the immediate neighbourhood, called geodesic at P such that, in it, the components of any vector $\bar{\xi}^i$ are not altered by an infinitesimal parallel transfer, i.e., $\delta \bar{\xi}^i = 0$. Then in any general reference system (κ°, x^i) we have (since $\xi^i = \lambda^{-1} \frac{\partial x^i}{\partial \bar{x}^k} \bar{\xi}^k$)

$$\delta \xi^i = \left(\frac{1}{\kappa^\circ} \frac{\partial^2 \kappa^i}{\partial \bar{x}^\beta \partial \bar{x}^l} \frac{\partial \bar{x}^\beta}{\partial x^\alpha} \frac{\partial \bar{x}^l}{\partial x^k} - \frac{1}{2} \delta_k^i \frac{1}{\kappa^\circ} \frac{\partial \log \lambda^2}{\partial x^\alpha} \right) \xi^k \kappa^\circ dx^\alpha. \quad (1.5)$$

Therefore in any general reference system (κ°, x^i) the infinitesimal parallel transfer of a vector ξ^i from $P = (x^i)$ to $P' = (x^i + dx^i)$ can be expressed as

$$\delta \xi^i = - \tilde{\Gamma}_{k\alpha}^i \xi^k \kappa^\circ dx^\alpha = - \left(\Gamma_{k\alpha}^i - \frac{1}{2} \delta_k^i \partial_\alpha \varphi \right) \xi^k \kappa^\circ dx^\alpha, \quad (1.6)$$

where $\tilde{I}_{k\alpha}^i \neq \tilde{I}_{\alpha k}^i$ but $I_{k\alpha}^i = I_{\alpha k}^i$. The $\tilde{I}_{k\alpha}^i$ may be locally transformed away to zero at a point $P = (\mathring{\kappa}^i)$ by adopting the following geodesic reference system

$$\left. \begin{aligned} \kappa^i - \mathring{\kappa}^i &= \bar{\kappa}^i - \frac{1}{2} \tilde{I}_{k\alpha}^i \bar{\kappa}^k \bar{\kappa}^\alpha \\ \kappa^\circ / \mathring{\kappa}^\circ &= \bar{\kappa}^\circ e^{-\frac{1}{2} \tilde{\varphi}_\alpha \bar{\kappa}^\alpha} \end{aligned} \right\} \quad (1.7)$$

as $(\delta \bar{\xi}^i)_0 = 0$ because $\left(\frac{\partial \kappa^i}{\partial \bar{\kappa}^k} \right)_0 = \delta_k^i$, $\frac{\partial^2 \kappa^i}{\partial \bar{\kappa}^k \partial \bar{\kappa}^\alpha} = -\tilde{I}_{k\alpha}^i$, $\frac{\partial \log \lambda^2}{\partial \kappa^\alpha} = -\tilde{\varphi}_\alpha$.

The components of an affine connexion are thus determined not only by the $I_{k\alpha}^i$ but also by the φ_α which appear as a natural consequence of the formal introduction of the gauge function κ° in affine space.

The transformation formulae for $I_{k\alpha}^i$ and φ_α are:

$$\left. \begin{aligned} \text{Under coördinate transformation: } I_{k\alpha}^i &= \frac{\partial \kappa^i}{\partial \bar{\kappa}^j} \frac{\partial \bar{\kappa}^\beta}{\partial \kappa^\alpha} \frac{\partial \bar{\kappa}^l}{\partial \kappa^k} \bar{I}_{l\beta}^j + \frac{1}{\kappa^\circ} \frac{\partial \kappa^i}{\partial \bar{\kappa}^j} \frac{\partial^2 \bar{\kappa}^j}{\partial \kappa^\alpha \partial \kappa^k} \\ \varphi_\alpha &= \frac{\partial \bar{\kappa}^\beta}{\partial \kappa^\alpha} \bar{\varphi}_\beta \\ \text{Under gauge transformation: } \bar{I}_{k\alpha}^i &= \lambda^{-1} I_{k\alpha}^i \\ \bar{\varphi}_\alpha &= \lambda^{-1} \left(\varphi_\alpha + \frac{1}{\kappa^\circ} \frac{\partial \log \lambda^2}{\partial \kappa^\alpha} \right) \end{aligned} \right\} \quad (1.8)$$

φ_α and $I_{k\alpha}^i$ transform therefore like a vector under coördinate and gauge transformation respectively.

The covariant derivative of a mixed tensor is given by the corresponding formulae in Riemannian geometry when $I_{k\alpha}^i$ is substituted by $\tilde{I}_{k\alpha}^i = I_{k\alpha}^i - \frac{1}{2} \delta_k^i \varphi_\alpha$ and $\partial/\partial \kappa_\alpha$ by $1/\kappa^\circ \partial/\partial \kappa^\alpha$

$$\nabla_\alpha A_{\sigma_1 \dots \sigma_s}^{\rho_1 \dots \rho_r} = \frac{1}{\kappa^\circ} \frac{\partial A^{\dots}}{\partial \kappa^\alpha} + \sum_{\lambda=1}^r I_{\nu\alpha}^{\rho\lambda} A^{\dots\nu} - \sum_{\lambda=1}^s I_{\sigma\lambda}^\nu A^{\dots\nu} - \frac{r-s}{2} \varphi_\alpha A^{\dots} \quad (1.9)$$

and the covariant derivative of a mixed tensor density is given by

$$\nabla_\alpha \mathfrak{A}_{\sigma_1 \dots \sigma_s}^{\rho_1 \dots \rho_r} = \frac{1}{\kappa^\circ} \frac{\partial \mathfrak{A}^{\dots}}{\partial \kappa^\alpha} + \sum_{\lambda=1}^r I_{\nu\alpha}^{\rho\lambda} \mathfrak{A}^{\dots\nu} - \sum_{\lambda=1}^s I_{\sigma\lambda}^\nu \mathfrak{A}^{\dots\nu} - \frac{r-s-n}{2} \varphi_\alpha \mathfrak{A}^{\dots} - I_{\alpha\nu}^\nu \mathfrak{A}^{\dots} \quad (1.10)$$

A geodesic is defined by a curve $\kappa^i = \kappa^i(s)$ whose tangential vector $\xi^i = \kappa^\circ \dot{\kappa}^i$ is parallelly transferred to itself. The equation of a geodesic is therefore

$$\kappa^\circ \ddot{\kappa}^i + I_{k\alpha}^i \kappa^\circ \dot{\kappa}^k \kappa^\circ \dot{\kappa}^\alpha - \frac{1}{2} (\varphi_\alpha - \dot{\varphi}_\alpha) \kappa^\circ \dot{\kappa}^\alpha \kappa^\circ \dot{\kappa}^i = 0 \quad (1.11)$$

where $\dot{\varphi}_\alpha = \frac{1}{\kappa^\circ} \frac{\partial \log \kappa^\circ{}^2}{\partial \kappa^\alpha}$.

The metrical space. The metric or the length of the displacement vector $\xi^i = \kappa^\circ d\kappa^i$ between two points $P = (\kappa^i)$ and $P' = (\kappa^i + d\kappa^i)$ is defined by the invariant $ds^2 = g_{ik} \kappa^\circ d\kappa^i \kappa^\circ d\kappa^k$ where g_{ik} is a symmetric tensor of second rank. The parallel transfer of length is integrable (as

in Riemannian geometry) in contrast to WEYL's geometry, i.e.,

$$\delta(g_{ik} \xi^i \xi^k) = 0 \quad (1.12)$$

where $\delta \xi^i$ is given by (1.6) and $\delta g_{ik} = \frac{\partial g_{ik}}{\partial \kappa^\alpha} d\kappa^\alpha$. From (1.12) follows

$$\Gamma_{k\alpha}^i = \frac{1}{\kappa^\alpha} \left\{ \begin{matrix} i \\ k\alpha \end{matrix} \right\} + \frac{1}{2} (\delta_k^i \varphi_\alpha + \delta_\alpha^i \varphi_k - g_{\alpha k} \varphi^i). \quad (1.13)$$

It should be noted that except for the factor $1/\kappa^\alpha$, (1.13) is identical with the components of affine connexion in WEYL's geometry, not however $\tilde{\Gamma}_{k\alpha}^i$. Thus in metrical space $\Gamma_{k\alpha}^i$ depends on both g_{ik} and φ_α .

The volume integral $\int L \sqrt{-g} \kappa^\alpha d\kappa' \dots \kappa^\alpha d\kappa^n$ where L is a scalar is therefore an absolute invariant.

It will be seen that the geodesics as defined in (1.11) are not curves of extremal length which are given by $\delta \int ds = 0$ in contrast to Riemannian geometry, where no such difference arises.

The curvature tensor. The parallel transfer (1.6) and therefore the system of differential equations

$$\frac{1}{\kappa^\alpha} \frac{\partial \xi^i}{\partial \kappa^\alpha} + \tilde{\Gamma}_{k\alpha}^i \xi^k = 0 \quad (1.14)$$

is integrable only when the components of the curvature tensor

$$K_{k\alpha\beta}^i = \frac{1}{(\kappa^\alpha)^2} \left\{ \frac{\partial (\kappa^\alpha \tilde{\Gamma}_{k\beta}^i)}{\partial \kappa^\alpha} - \frac{\partial (\kappa^\alpha \tilde{\Gamma}_{k\alpha}^i)}{\partial \kappa^\beta} + \kappa^\alpha \tilde{\Gamma}_{\alpha\epsilon}^i \kappa^\epsilon \tilde{\Gamma}_{k\beta}^e - \kappa^\alpha \tilde{\Gamma}_{\epsilon\beta}^i \kappa^\epsilon \tilde{\Gamma}_{k\alpha}^e \right\} \quad (1.15)$$

identically vanish.

(1.15) can be expressed as [13]

$$K_{k\alpha\beta}^i = R_{k\alpha\beta}^{*i} + \frac{1}{2} \delta_k^i \Phi_{\alpha\beta} \quad (1.16)$$

where the two tensors

$$\left. \begin{aligned} R_{k\alpha\beta}^{*i} &= \frac{1}{\kappa^\alpha} \left(\frac{\partial \Gamma_{k\beta}^i}{\partial \kappa^\alpha} - \frac{\partial \Gamma_{k\alpha}^i}{\partial \kappa^\beta} \right) + \Gamma_{\alpha\epsilon}^i \Gamma_{k\beta}^e - \Gamma_{\epsilon\beta}^i \Gamma_{k\alpha}^e + \frac{1}{2} (\varphi_\alpha \Gamma_{k\beta}^i - \varphi_\beta \Gamma_{k\alpha}^i) \\ \Phi_{\alpha\beta} &= \frac{1}{\kappa^\alpha} \left(\frac{\partial \varphi_\alpha}{\partial \kappa^\beta} - \frac{\partial \varphi_\beta}{\partial \kappa^\alpha} \right) - \frac{1}{2} (\varphi_\alpha \varphi_\beta - \varphi_\beta \varphi_\alpha) \end{aligned} \right\} \quad (1.17)$$

are, for $n > 2$ uniquely determined by the curvature tensor. $R_{k\alpha\beta}^{*i}$ and $\Phi_{\alpha\beta}$ have the following symmetry properties:

$$\left. \begin{aligned} R_{k\alpha\beta}^{*i} + R_{k\beta\alpha}^{*i} &= 0 \\ R_{k\alpha\beta}^{*i} + R_{\alpha\beta k}^{*i} + R_{\beta k\alpha}^{*i} &= 0 \\ \Phi_{\alpha\beta} + \Phi_{\beta\alpha} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1.18)$$

$K_{k\alpha\beta}^i$ also satisfies the Bianchi identities

$$\nabla_\alpha K_{k\beta\gamma}^i + \nabla_\beta K_{k\gamma\alpha}^i + \nabla_\gamma K_{k\alpha\beta}^i = 0 \quad (1.19)$$

and we have also

$$\left. \begin{aligned} \nabla_{\alpha} R_{k\beta\gamma}^{*i} + \nabla_{\beta} R_{k\gamma\alpha}^{*i} + \nabla_{\gamma} R_{k\alpha\beta}^{*i} &= 0 \\ \nabla_{\alpha} \Phi_{\beta\gamma} + \nabla_{\beta} \Phi_{\gamma\alpha} + \nabla_{\gamma} \Phi_{\alpha\beta} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (1.19A)$$

The contracted curvature tensor is obtained by setting $i=\beta$ in (1.16)

$$K_{k\alpha} = K_{k\alpha i}^i = \frac{R_{k\alpha}}{\kappa^{\circ 2}} + \frac{1}{\kappa^{\circ}} (S_{k i; \alpha}^i - S_{k \alpha; i}^i) + S_{\alpha i}^i S_{k i}^{\alpha} - S_{\alpha i}^i S_{k \alpha}^{\alpha} + \left. \begin{aligned} + \frac{F_{k\alpha}}{2\kappa^{\circ}} + \frac{1}{2} (\dot{\varphi}_{\alpha} S_{k i}^i - \dot{\varphi}_i S_{k \alpha}^i) - \frac{1}{4} (\dot{\varphi}_{\alpha} \varphi_k - \dot{\varphi}_k \varphi_{\alpha}) \end{aligned} \right\} \quad (1.20)$$

where $R_{k\alpha}$ is the Ricci tensor of Riemannian geometry and where we have put

$$\begin{aligned} S_{k\alpha}^i &= \frac{1}{2} (\delta_k^i \varphi_{\alpha} + \delta_{\alpha}^i \varphi_k - g_{\alpha k} \varphi^i) \\ S_{k\alpha; \beta}^i &= \frac{\partial S_{k\alpha}^i}{\partial x^{\beta}} - \left\{ \begin{matrix} \rho \\ k \beta \end{matrix} \right\} S_{\alpha \rho}^i - \left\{ \begin{matrix} \rho \\ \alpha \beta \end{matrix} \right\} S_{k \rho}^i + \left\{ \begin{matrix} i \\ \rho \beta \end{matrix} \right\} S_{k \alpha}^{\rho} \end{aligned} \quad (1.21)$$

= covariant derivative of $S_{k\alpha}^i$ with respect to the Christoffel symbols $\left\{ \begin{matrix} i \\ k \alpha \end{matrix} \right\}$ and

$$F_{\alpha k} = \frac{\partial \varphi_{\alpha}}{\partial x^k} - \frac{\partial \varphi_k}{\partial x^{\alpha}} \quad (1.22)$$

$K_{k\alpha}$ can be split into symmetric and antisymmetric parts (for $n=4$)

$$\begin{aligned} K_{k\alpha} &= \frac{R_{k\alpha}}{\kappa^{\circ 2}} + \frac{1}{2\kappa^{\circ}} (\varphi_{k; \alpha} + \varphi_{\alpha; k}) + \frac{1}{2\kappa^{\circ}} g_{\alpha k} \varphi_{; i}^i - \frac{1}{2} \varphi_{\alpha} \varphi_k + \\ &\quad + \frac{1}{2} g_{\alpha k} \varphi^{\gamma} \varphi_{\gamma} + \frac{1}{2} g_{\alpha k} \dot{\varphi}_i \varphi^i \\ K_{k\alpha} &= \frac{F_{k\alpha}}{2\kappa^{\circ}} - \frac{3}{4} (\dot{\varphi}_k \varphi_{\alpha} - \dot{\varphi}_{\alpha} \varphi_k) \end{aligned}$$

and the curvature scalar is given by

$$K = g^{k\alpha} K_{k\alpha} = \frac{R}{\kappa^{\circ 2}} + \frac{3}{\kappa^{\circ}} \varphi_{; i}^i + \frac{3}{2} \varphi_{\gamma} \varphi^{\gamma} + 2 \dot{\varphi}_i \varphi^i \quad (1.23)$$

where R = curvature scalar in Riemannian geometry.

If we now choose the normal gauge $\kappa^{\circ}=1$, then (1.23) becomes

$$K = R + 3 \varphi_{; i}^i + \frac{3}{2} \varphi^{\gamma} \varphi_{\gamma} \quad (1.24)$$

which is identical with the corresponding curvature scalar of WEYL's geometry. It is therefore possible to construct a unified field theory in a way similar to WEYL's theory obtaining almost identical results where φ_{α} is identified with the electromagnetic potentials*. But it seems that a cosmological interpretation of φ_{α} is more interesting.

* Unpublished.

2. A cosmological model

Field equations. We consider a "smoothed out" isotropic and homogeneous universal fluid whose "fundamental particles" are assumed to be static on a large scale, though local movements are not ruled out. Such a static model would naturally satisfy the perfect cosmological principle.

We now make a special assumption for the vector displacement field φ_α , namely that it is a constant time-like vector, i.e.,

$$\varphi_\alpha = (0, 0, 0, \beta = \text{constant}). \quad (2.1)$$

The field equations are obtained from a Lagrangian density

$$L = K \sqrt{-g} \kappa^{\circ 4}, \quad (2.2)$$

where K is the contracted curvature scalar given by (1.23), by setting its Hamiltonian derivative with respect to g_{ik} proportional to the Energy-momentum tensor of matter T^{ik} .

We may simplify the Lagrangian by choosing the natural gauge $\kappa^\circ = 1$, as the gauge is entirely arbitrary. The field equations are then

$$R_{ik} - \frac{1}{2} g_{ik} R + \frac{3}{2} \varphi_i \varphi_k - \frac{3}{4} g_{ik} \varphi_\nu \varphi^\nu = -k T_{ik} \quad (2.3)$$

where k is a constant.

Assuming a spherical symmetric and static metric

$$ds^2 = -e^\lambda dr^2 - r^2 d\Theta^2 - r^2 \sin^2 \Theta d\Phi^2 + e^\nu dt^2 \quad (2.4)$$

where λ and ν are functions of Θ only, (2.3) can be written as

$$-\frac{\nu'}{r} - \frac{1-e^\lambda}{r^2} + \frac{3}{4} e^\lambda (\varphi_r \varphi^r) = -k T_{11} \quad (2.5)$$

$$-r^2 e^{-\lambda} \left(\frac{\nu''}{2} - \frac{\lambda' \nu'}{4} + \frac{\nu'^2}{4} + \frac{\nu' - \lambda'}{2r} \right) + \frac{3}{4} r^2 (\varphi_\nu \varphi^\nu) = -k T_{22} \quad (2.6)$$

$$\left. \begin{aligned} & -r^2 \sin^2 \Theta e^{-\lambda} \left(\frac{\nu''}{2} - \frac{\lambda' \nu'}{4} + \frac{\nu'^2}{4} + \frac{\nu' - \lambda'}{2r} \right) + \\ & + \frac{3}{4} r^2 \sin^2 \Theta (\varphi_\nu \varphi^\nu) = -k T_{33} \end{aligned} \right\} \quad (2.7)$$

$$e^{\nu-\lambda} \left(-\frac{\lambda'}{r} + \frac{1-e^\lambda}{r^2} \right) - \frac{3}{4} e^\nu (\varphi_r \varphi^r) = -k T_{44}. \quad (2.8)$$

For a static perfect fluid we have [14]

$$T_\mu^\nu = (\rho + p) g_{\alpha\mu} \frac{d\kappa^\alpha}{ds} \frac{d\kappa^\nu}{ds} - g_\mu^\nu p$$

and

$$T_1^1 = T_2^2 = T_3^3 = -p, \quad T_4^4 = \rho.$$

We are using here relativistic units, i.e., in c.g.s. units

$$\left. \begin{aligned} L &= l \text{ cm} \\ T &= \frac{t}{c} \text{ sec} \\ M &= \frac{mc^2}{G} \text{ gm} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{and } k = 8\pi \\ &G = \text{const of Gravitation.} \end{aligned}$$

Equations (2.5)–(2.8) then become

$$-e^{-\lambda} \left(\frac{v'}{r} + \frac{1}{r^2} \right) + \frac{1}{r^2} + \frac{3}{4} e^{-\nu} \beta^2 = -kp \quad (2.9)$$

$$-e^{-\lambda} \left(\frac{v''}{2} - \frac{\lambda' v'}{4} + \frac{v'^2}{4} + \frac{v' - \lambda'}{2r} \right) + \frac{3}{4} e^{-\nu} \beta^2 = -kp \quad (2.10)$$

$$e^{\lambda} \left(\frac{\lambda'}{r} - \frac{1}{r^2} \right) + \frac{1}{r^2} - \frac{3}{4} e^{-\nu} \beta^2 = k\rho. \quad (2.11)$$

Equating (2.9) and (2.10) and multiplying by $2/r$ we obtain

$$e^{-\lambda} \left(\frac{v''}{r} - \frac{v'}{r^2} - \frac{2}{r^3} \right) - e^{-\lambda} \lambda' \left(\frac{v'}{r} + \frac{1}{r^2} \right) + \frac{2}{r^3} + e^{-\lambda} \left(\frac{\lambda'}{r} + \frac{v'}{r} \right) \frac{v'}{2} = 0 \quad (2.12)$$

and by differentiating (2.9) with respect to r

$$k \frac{dp}{dr} = e^{-\lambda} \left(\frac{v''}{r} - \frac{v'}{r^2} - \frac{2}{r^3} \right) - e^{-\lambda} \lambda' \left(\frac{v'}{r} + \frac{1}{r^2} \right) + \frac{2}{r^3} + \frac{3}{4} e^{-\nu} \beta^2 v' \quad (2.13)$$

Therefore eq. (2.12) may be written as

$$\frac{dp}{dr} = -(\rho + p) \frac{v'}{2}. \quad (2.14)$$

As the model is to be homogeneous dp/dr must be zero, which means either $\rho + p = 0$ or $v' = 0$. The first case leads to an empty model. In the second case the boundary condition on v implies that $v = 0$. Therefore from (2.9) we have

$$\left. \begin{aligned} e^{-\lambda} &= 1 - \frac{r^2}{R^2} \\ -\frac{1}{R^2} &= kp + \frac{3}{4} \beta^2 \end{aligned} \right\} \quad (2.15)$$

and (2.11) becomes

$$\frac{3}{R^2} - \frac{3}{4} \beta^2 = k\rho.$$

The metric is therefore identical with the static Einstein case. The pressure p may be put equal to zero and one obtains

$$\frac{1}{R^2} = -\frac{3}{4} \beta^2 \quad \text{and} \quad \rho = -\frac{3\beta^2}{k}. \quad (2.16)$$

Thus the density turns out to be negative, which is absurd. We shall however presently show that β^2 is negative and the absurdity is thereby removed.

Spectral shift in the model. We now assume that the "path" of a "fundamental particle" is given by geodesics as defined in (1.11) i.e. by

$$\ddot{x}^i + \Gamma_{k\alpha}^i \dot{x}^k \dot{x}^\alpha - \frac{1}{2} \varphi_\alpha \dot{x}^\alpha \dot{x}^i = 0 \quad (2.17)$$

and not by extremal curves which are given by $\delta \int ds = 0$.

Eq. (2.17) may be written as

$$\ddot{x}^i + \left[\left\{ \begin{matrix} i \\ k\alpha \end{matrix} \right\} + \frac{1}{2} \delta_\alpha^i \varphi_k - \frac{1}{2} g_{\alpha k} \varphi^i \right] \dot{x}^k \dot{x}^\alpha = 0. \quad (2.18)$$

The asymmetric terms in (2.18) may be split up into symmetric and antisymmetric parts

$$\ddot{x}^i + \left\{ \left[\left\{ \begin{matrix} i \\ k\alpha \end{matrix} \right\} - \frac{1}{2} g_{\alpha k} \varphi^i + \frac{1}{4} (\delta_\alpha^i \varphi_k + \delta_k^i \varphi_\alpha) \right] + \left[\frac{1}{4} (\delta_\alpha^i \varphi_k - \delta_k^i \varphi_\alpha) \right] \right\} \dot{x}^k \dot{x}^\alpha = 0. \quad (2.19)$$

The geodesics are independent of the antisymmetric part and the term $\frac{1}{4} (\delta_\alpha^i \varphi_k + \delta_k^i \varphi_\alpha)$. We are therefore left with

$$\ddot{x}^i + \left\{ \begin{matrix} i \\ k\alpha \end{matrix} \right\} \dot{x}^k \dot{x}^\alpha - \frac{1}{2} \varphi^i g_{\alpha k} \dot{x}^\alpha \dot{x}^k = 0. \quad (2.20)$$

Except for the last term $\frac{1}{2} \varphi^i g_{\alpha k} \dot{x}^\alpha \dot{x}^k$ the equations are that of curves of extremal length. For $i=1, 2, 3, 4$

$$\frac{d^2 r}{ds^2} + \frac{1}{2} \lambda' \left(\frac{dr}{ds} \right)^2 + r e^{-\lambda} \left(\frac{d\Theta}{ds} \right)^2 - r \sin^2 \Theta e^{-\lambda} \left(\frac{d\Phi}{ds} \right)^2 = 0, \quad (2.21)$$

$$\frac{d^2 \Theta}{ds^2} + \frac{2}{r} \frac{dr}{ds} \frac{d\Theta}{ds} - \sin \Theta \cos \Theta \left(\frac{d\Phi}{ds} \right)^2 = 0, \quad (2.22)$$

$$\frac{d^2 \Phi}{ds^2} + \frac{2}{r} \frac{dr}{ds} \frac{d\Phi}{ds} + 2 \cot \Theta \frac{d\Theta}{ds} \frac{d\Phi}{ds} = 0, \quad (2.23)$$

$$\frac{d^2 t}{ds^2} - \frac{1}{2} \beta \left\{ -e^\lambda \left(\frac{dr}{ds} \right)^2 - r^2 \left(\frac{d\Theta}{ds} \right)^2 - r^2 \sin^2 \Theta \left(\frac{d\Phi}{ds} \right)^2 + \left(\frac{dt}{ds} \right)^2 \right\} = 0. \quad (2.24)$$

For particles at rest

$$\frac{dr}{ds} = \frac{d\Theta}{ds} = \frac{d\Phi}{ds} = 0,$$

therefore

$$\frac{d^2 r}{ds^2} = \frac{d^2 \Theta}{ds^2} = \frac{d^2 \Phi}{ds^2} = 0$$

and

$$\frac{d^2 t}{ds^2} = \frac{1}{2} \beta \left(\frac{dt}{ds} \right)^2 = 0. \quad (2.25)$$

Equation (2.25) is of particular interest to us. It gives on integration

$$-\frac{1}{p} = \frac{1}{2}\beta s + \text{const}, \quad (2.26)$$

where $p = dt/ds$. The initial point of measurement may be so chosen that $p = 1$ when $s = 0$. So that

$$\frac{dt}{ds} = \left(1 - \frac{\beta s}{2}\right)^{-1}. \quad (2.27)$$

Equation (2.27) then shows that along a geodesic the proper time interval δt_1^0 for an observer situated at the particle is related to the coördinate time interval δt_1 , as measured by an observer at the origin by

$$\delta t_1^0 = \left(1 - \frac{\beta s}{2}\right) \delta t_1 \quad (2.28)$$

where s is the metric interval between the observer and the particle.

The geodesics as defined in (1.11) do not admit null geodesics in the ordinary sense. If however $g_{\alpha k} \dot{x}^\alpha \dot{x}^k$ is put to zero in eq. (2.20) the term containing φ^i vanishes. We may therefore conclude that light waves are unaffected by the φ_α field and their path is given by null geodesics of $\delta \int ds = 0$.

Therefore from the metric the radial velocity of light is given by

$$\frac{dr}{dt} = \pm \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.29)$$

Hence for a particle at rest the proper time interval δt_2^0 between the wave crests as measured at the origin would be equal to coördinate time interval δt_1 , between their emission.

Therefore the spectral shift in wavelength as measured at the origin would be

$$\frac{\lambda + \delta\lambda}{\lambda} = \frac{\delta t_2^0}{\delta t_1^0} = \left(1 - \frac{\beta s}{2}\right)^{-1}. \quad (2.30)$$

Now as evident from the metric the spatial distance d between two points $(0, 0, 0, t)$ and $(r, 0, 0, t)$ as measured by means of a rigid rod is related to the metric interval s by

$$is = \int_0^r \frac{dr}{\left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right)^{\frac{1}{2}}} = d.$$

Therefore if we set $\beta/2 = i\alpha$ we obtain

$$\frac{\lambda + \delta\lambda}{\lambda} = (1 - \alpha d)^{-1}, \quad (2.31)$$

which for small values of αd gives the Hubble relation

$$\frac{\delta\lambda}{\lambda} = \alpha d,$$

where α is the HUBBLE'S constant ($\cong 3 \times 10^{-28} \text{ cm}^{-1}$).

The fact that β turns out to be imaginary shows that according to eq. (2.24) purely time-like geodesics for any fundamental particle would be imaginary. This is rather in agreement with the static nature of the model, because in a hypothetical static universe time-like intervals would have no physical significance; only space-like intervals would then have a physical significance.

Radius and density of the model. From eq. (2.16) we have now

$$\varrho = \frac{12\alpha^2}{k} \quad \text{and} \quad R^2 = \frac{1}{3\alpha^2}$$

or in c.g.s. units

$$\varrho = \frac{3}{2} (T^2 \pi G)^{-1}$$

where $T = 1/\alpha c$. Taking the recent experimental value of $T \cong 4 \times 10^9$ years we get

$$\varrho \cong 0.5 \times 10^{-27} \frac{\text{gm}}{\text{cm}^3}$$

$$R \cong 0.2 \times 10^{28} \text{ cm.}$$

Discussion

The basis of our explanation of red-shift is of course the geodesic postulate (2.17) which is however identical with the geodesic equation in general relativity, i.e., the equation of curves of extremal length: $\ddot{x}^i + \left\{ \begin{smallmatrix} i \\ k\alpha \end{smallmatrix} \right\} \dot{x}^k \dot{x}^\alpha = 0$ as far as the space coördinates are concerned, but differ only in case of the time coördinate by an imaginary term. The geodesics (2.17) however describe the motion of a fundamental particle. For local free particles we may assume, as φ_α is of cosmological importance, that their path is given by ordinary geodesics, i.e., by $\delta \int ds = 0$.

Eq. (2.30) shows that even when observations be taken at the particle itself there would be spectral shift with time. But the shift is imaginary as s is real in that case and has therefore no physical significance. The shift is real only when the particle and the observer are separated by space-like intervals.

Imaginary φ_α means also imaginary components of affine connexion $\tilde{T}_{k\alpha}^i$. Manifolds with complex affine connexions have already been introduced by MOFFAT [15] in his generalised theory of gravitation who has obtained the correct Lorentz equation of motion.

The spectral shift in the theory is independent of gravitation which also appears reasonable, because it is difficult to see any connection between gravitation and red-shift, or if interpreted as a Doppler effect, the recession of nebulae. We thus see that the red-shift may be explained by means of a constant timelike imaginary vector displacement field $\varphi_\alpha = (0, 0, 0, 2i\alpha)$. The vector displacement field follows as a

natural consequence of LYRA's affine gauge concept. We remark here that HOYLE has introduced in a different context a similar vector field $C_\alpha = (0, 0, 0, 3\alpha c)$ in his cosmological theory to give a relativistic basis to the hypothesis of continuous creation of matter. But in HOYLE's theory the C_α field is introduced in an ad hoc manner though lately more profound basis of HOYLE's equation has been attempted by McCREA [16].

As the main object of the present theory is to give an independent explanation of red-shift we have considered a static cosmological model being the simplest possible case. The model is theoretically interesting because among the previous static models the Einstein model shows no red-shift whereas the de Sitter model, although it shows a red-shift, is empty. The present model however contains matter and also shows a red-shift. In the static Einstein model the introduction of a cosmological constant was necessary to obtain a non-zero density, though there was no theoretical justification for it. In our case no such cosmological constant is necessary. Here the HUBBLE's constant itself plays the role of a cosmological constant thereby furnishing a relation between ρ and T which is rather surprising in view of the static nature of the model. In HOYLE's theory $4\pi G \rho T^2 = 1.5$ while in our case it is 6. BONDI (c.f. [9]) considers $6 \leq 4\pi G \rho T^2 \leq 12$ to be more likely. Our value of ρ therefore approaches the experimental value more satisfactorily.

The work was started while the author was at the University of Göttingen. The author is indebted to Prof. LYRA of Göttingen University for the suggestion of the problem and his constant encouragement during the tenure of the work. He is also grateful to Prof. McCREA for many valuable criticisms and to Dr. SCHEIBE for many stimulating discussions.

References

- [1] HUBBLE, E.: Proc. Nat. Acad. U.S.A. **15**, 168 (1929). — [2] FRIEDMAN, A.: Z. Physik **10**, 377 (1922). — LEMAITRE, G.: Month. Not. Roy. Astronom. Soc. **91**, 483 (1931). — EDDINGTON, A.S.: The expanding universe. Cambridge 1933. — [3] BONDI, H., and T. GOLD: Month. Not. Roy. Astronom. Soc. **108**, 252 (1948). — HOYLE, F.: Month. Not. Roy. Astronom. Soc. **108**, 372 (1948); **109**, 365 (1949). — [4] JORDAN, P.: Die Herkunft der Sterne. Stuttgart 1947. — Schwerkraft und Weltall, 2. Aufl. Braunschweig 1955. — [5] NEUMANN, C.: Allgemeine Untersuchungen über das Newtonsche Prinzip der Fernwirkung. Leipzig 1896. — [6] SEELIGER, H.: Astronom. Nachr. **137**, 129 (1895). — [7] EINSTEIN, A.: Berl. Ber. **1917**, 142. — [8] SITTER, W. DE: Proc. Akad. Wetensch. Amst. **19**, 1217 (1917). — [9] BONDI, H.: Cosmology. Cambridge 1952. — [10] DINGLE, H.: Vistas in Astronomy, dedicated to Prof. Stratton, vol. I, p. 162. London and New York: Pergamon Press 1955. — [11] LYRA, G.: Math. Z. **54**, 52 (1951). — [12] WEYL, H.: Sitzgsber. preuß. Akad. Wiss. **1918**, 465. — Raum-Zeit-Materie, 5. Aufl. Berlin 1923. — [13] SCHEIBE, E.: Math. Z. **57**, 65 (1952). — [14] TOLMAN, R.C.: Relativity, Thermodynamics and Cosmology. Oxford 1934. — [15] MOFFAT: Proc. Cambridge Phil. Soc. **52**, 623 (1956); **53**, 473 (1957). — [16] McCREA, W.H.: Proc. Roy. Soc. Lond., Sec. A **206**, 562 (1951).

Aus der Universität Zagreb, Institut „R. Bošković“

Elektrische Leitfähigkeit der Metalle bei tiefen Temperaturen

Von

I. SUPEK

(Eingegangen am 8. Juni 1957)

Bei tiefen Temperaturen emittiert oder absorbiert ein Metallelektron nur energiearme Gitterquanta, und demnach läuft sein Wellenvektor in der Umgebung seines Ausgangspunktes. Die elektrische Leitfähigkeit wird hier wesentlich von den Krümmungen der Energiefläche $E(\vec{k}) = \epsilon$ abhängen. In dieser Arbeit wird die Blochsche Integralgleichung auf eine Differentialgleichung auf der Energiefläche zurückgeführt, die sich auf die realen Metalle anwenden läßt.

Für die Metallelektronen im äußeren elektrischen Feld F hat F. BLOCH¹ die Stationaritätsbedingung aufgestellt

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \sum_{\vec{q}} -w_e(\vec{k}) f(\vec{k}) [1 - f(\vec{k} - \vec{q})] - w_a(\vec{k}) f(\vec{k}) [1 - f(\vec{k} + \vec{q})] + \right. \\ \left. + w_e(\vec{k} + \vec{q}) f(\vec{k} + \vec{q}) [1 - f(\vec{k})] + w_a(\vec{k} - \vec{q}) f(\vec{k} - \vec{q}) [1 - f(\vec{k})] \right\} - \\ - \frac{df_0}{dE} v_x e F = 0;$$

w_e und w_a sind die Wahrscheinlichkeiten der Emmision und Absorption eines Gitterquantes \vec{q} (mit Energie $\hbar\omega$).

In seiner Arbeit über die Umklappprozesse suchte R. PEIERLS² die Lösung der Integralgleichung in der Form

$$f = f_0 - \frac{df_0}{dE} \Phi(\vec{k}),$$

wo er die Funktion Φ nach den Verschiebungen auf der Energiefläche entwickelte

$$\Phi(\vec{k} + \vec{q}) = \Phi(\vec{k}) + \frac{\partial \Phi}{\partial u} q_u + \frac{\partial \Phi}{\partial v} q_v + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u^2} q_u^2 + \\ + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial v^2} q_v^2 + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u \partial v} q_u q_v + \dots$$

Hier wird ein Schritt weiter gemacht, indem man auch nach der Normalkomponente (oder der Energie) entwickelt und dann von der Integralgleichung zur Differentialgleichung übergeht.

¹ Für alle Rechnungen, sowie die Literatur, wird auf BETHE-SOMMERFELDS Handbuch der Physik, Bd. 24/2, und A.H. WILSON „Theory of Metals“ angewiesen.

² PEIERLS, R.: Ann. Physik 1930.

Für die Änderung der Verteilungsfunktion der Metallelektronen machen wir den naheliegenden Ansatz

$$g = \kappa(E) \Phi(\vec{k}). \quad (1)$$

Die Hauptabhängigkeit von der Energie ist im ersten Faktor $\kappa(E)$ enthalten. Die Funktion Φ läßt sich nach \vec{q} entwickeln. Es wird also:

$$\begin{aligned} \Phi(\vec{k} + \vec{q}, E + \hbar\omega) = \kappa(E + \hbar\omega) & \left[\Phi(\vec{k}) + \frac{\partial \Phi}{\partial k_x} q_x + \frac{\partial \Phi}{\partial k_y} q_y + \frac{\partial \Phi}{\partial k_z} q_z + \right. \\ & + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial k_x^2} q_x^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial k_y^2} q_y^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial k_z^2} q_z^2 + \\ & \left. + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial k_x \partial k_y} q_x q_y + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial k_y \partial k_z} q_y q_z + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial k_z \partial k_x} q_z q_x + \dots \right]. \end{aligned}$$

Zunächst kann man die Integration über den Polarwinkel ϑ ausführen

$$\int \Omega d(-q \cos \vartheta) = \hbar t \frac{1}{\text{grad } E(\vec{k} + \vec{q})} = \hbar t \left(\frac{1}{\text{grad } E} + \frac{\partial}{\partial k_x} \frac{1}{\text{grad } E} \cdot q_x + \dots \right).$$

Im Ausdruck für die zeitliche Änderung der Verteilungsfunktion durch Gitterstöße kommen die Integrale der Form:

$$\int_0^{2\pi} q_x d\varphi, \quad \int_0^{2\pi} q_x^2 d\varphi, \quad \int_0^{2\pi} q_x q_y d\varphi,$$

für welche sich nach einer früheren Rechnung³ ergibt:

$$\int_0^{2\pi} q_x d\varphi = -2\pi \cdot q^2 \frac{\cos \Theta_1 \varepsilon}{4 \text{ grad } E}.$$

$\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3$ sind die Winkel der Flächennormale mit den Achsen k_x, k_y und k_z .

$$\varepsilon = \left. \begin{aligned} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} - \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} \cos^2 \Theta_1 - \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} \cos^2 \Theta_2 - \\ & - \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \cos^2 \Theta_3 - 2 \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} \cos \Theta_1 \cos \Theta_2 - \\ & - 2 \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \cos \Theta_2 \cos \Theta_3 - 2 \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} \cos \Theta_3 \cos \Theta_1. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

³ SUPEK, I.: Z. Physik **117**, H. 1/2. Zu diesem Zwecke wurde die Energiefläche nach \vec{q} entwickelt.

$$\begin{aligned} \hbar\omega = E(\vec{k} + \vec{q}) - E(\vec{k}) &= \frac{\partial E}{\partial k_x} q_x + \frac{\partial E}{\partial k_y} q_y + \frac{\partial E}{\partial k_z} q_z + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} q_x^2 + \\ &+ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} q_y^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} q_z^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} q_x q_y + \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} q_y q_z + \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} q_z q_x. \end{aligned}$$

Die Mittelwerte von q_x , q_x^2 und $q_x q_y$ sind demnach gleich

$$\left. \begin{aligned} \overline{q_x} &= -\frac{q^2 \cos \Theta_1}{2} \frac{\varepsilon}{2 \text{ grad } E}, & \overline{q_x^2} &= \frac{1}{2} q^2 \sin^2 \Theta_1, \\ \overline{q_x q_y} &= -\frac{1}{2} q^2 \cos \Theta_1 \cos \Theta_2. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Der Ausdruck $\varepsilon/2 \text{ grad } E$ ist eine Invariante und gibt die mittlere Krümmung der Fläche.

Nach diesen Erläuterungen folgt aus der Stationaritätsbedingung die Integralgleichung:

$$\begin{aligned} & \frac{9\pi M \text{ grad } E u_0}{C^2 \Omega_0} \frac{df_0}{dE} v_x eF = \int_0^{q \max} dq q^2 N(q) \times \\ & \times \left\{ \left[\kappa(E + \hbar\omega) \cdot \frac{f_0(E)}{f_0(E + \hbar\omega)} + \kappa(E - \hbar\omega) \frac{f_0(E)}{f_0(E - \hbar\omega)} e^{\frac{\hbar\omega}{KT}} \right] \times \right. \\ & \times \left[\Phi - q^2 \frac{\varepsilon}{4 \text{ grad } E} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial k_x} \cos \Theta_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial k_y} \cos \Theta_2 + \frac{\partial \Phi}{\partial k_z} \cos \Theta_3 \right) + \right. \\ & + \frac{q^2}{4} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial k_x^2} \sin^2 \Theta_1 + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial k_y^2} \sin^2 \Theta_2 + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial k_z^2} \sin^2 \Theta_3 \right) - \\ & - q^2 \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial k_x \partial k_y} \cos \Theta_1 \cos \Theta_2 + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial k_y \partial k_z} \cos \Theta_2 \cos \Theta_3 + \right. \\ & + \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial k_z \partial k_x} \cos \Theta_3 \cos \Theta_1 \right) \left. \right] + \frac{q^2}{4} \left[\sin^2 \Theta_1 \frac{\partial \Phi}{\partial k_x} \frac{\partial}{\partial k_x} + \right. \\ & + \sin^2 \Theta_2 \frac{\partial \Phi}{\partial k_y} \frac{\partial}{\partial k_y} + \sin^2 \Theta_3 \frac{\partial \Phi}{\partial k_z} \frac{\partial}{\partial k_z} - \cos \Theta_1 \cos \Theta_2 \left(\frac{\partial \Phi}{\partial k_y} \frac{\partial}{\partial k_x} + \frac{\partial \Phi}{\partial k_x} \frac{\partial}{\partial k_y} \right) - \\ & - \cos \Theta_2 \cos \Theta_3 \left(\frac{\partial \Phi}{\partial k_z} \frac{\partial}{\partial k_y} + \frac{\partial \Phi}{\partial k_y} \frac{\partial}{\partial k_z} \right) - \\ & - \cos \Theta_3 \cos \Theta_1 \left(\frac{\partial \Phi}{\partial k_x} \frac{\partial}{\partial k_z} + \frac{\partial \Phi}{\partial k_z} \frac{\partial}{\partial k_x} \right) \left. \right] \log \left(\frac{C}{\text{grad } E} \right)^2 - \\ & - \Phi \frac{\kappa(E)}{f_0(E)} \left[f_0(E + \hbar\omega) e^{\frac{\hbar\omega}{KT}} + f_0(E - \hbar\omega) \right] \left. \right\}. \end{aligned}$$

Man sieht zunächst, daß

$$\kappa(E) = \frac{df_0}{dE}, \quad \left(\frac{df_0}{dE} = -\frac{1}{KT} e^{\frac{E-\zeta}{KT}} f_0^2 \right)$$

eine Lösung der homogenen Integralgleichung ist, indem man die Glieder mit q^2 in der eckigen Klammer vernachlässigt. Diese Vernachlässigung

ist nicht erlaubt, weil dann die inhomogene Gleichung unlösbar wäre. Aber wir können uns diese Eigenschaft zugute machen und für die Lösung den Ansatz machen:

$$\kappa(E) = -\frac{df_0}{dE} + \Psi(E); \quad -\frac{df_0}{dE} \gg \Psi(E).$$

In der Stationaritätsbedingung bringen wir die Glieder mit q^2 auf die linke Seite

$$\begin{aligned} & \frac{9\pi M \text{ grad } E}{C^2 \Omega_0} u_0 \frac{df_0}{dE} v_x eF - \left\{ \frac{\varepsilon}{4 \text{ grad } E} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial k_x} \cos \Theta_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial k_y} \cos \Theta_2 + \frac{\partial \Phi}{\partial k_z} \cos \Theta_3 \right) - \right. \\ & - \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial k_x^2} \sin^2 \Theta_1 + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial k_y^2} \sin^2 \Theta_2 + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial k_z^2} \sin^2 \Theta_3 \right) - \frac{1}{4} \left[\sin^2 \Theta_1 \frac{\partial \Phi}{\partial k_x} \frac{\partial}{\partial k_x} + \right. \\ & + \sin^2 \Theta_2 \frac{\partial \Phi}{\partial k_y} \frac{\partial}{\partial k_y} + \sin^2 \Theta_3 \frac{\partial \Phi}{\partial k_z} \frac{\partial}{\partial k_z} - \cos \Theta_1 \cos \Theta_2 \left(\frac{\partial \Phi}{\partial k_y} \frac{\partial}{\partial k_x} + \frac{\partial \Phi}{\partial k_x} \frac{\partial}{\partial k_y} \right) - \\ & - \cos \Theta_2 \cos \Theta_3 \left(\frac{\partial \Phi}{\partial k_x} \frac{\partial}{\partial k_y} + \frac{\partial \Phi}{\partial k_y} \frac{\partial}{\partial k_x} \right) - \\ & \left. - \cos \Theta_3 \cos \Theta_1 \left(\frac{\partial \Phi}{\partial k_x} \frac{\partial}{\partial k_z} + \frac{\partial \Phi}{\partial k_z} \frac{\partial}{\partial k_x} \right) \right] \log \left(\frac{C}{\text{grad } E} \right)^2 + \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial k_x \partial k_y} \cos \Theta_1 \cos \Theta_2 + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial k_y \partial k_z} \cos \Theta_2 \cos \Theta_3 + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial k_z \partial k_x} \cos \Theta_3 \cos \Theta_1 \right) \Big\} \times \\ & \times \int_0^{q \max} dq q^4 N(q) \left\{ \frac{f_0(E)}{f_0(E + \hbar\omega)} \frac{df_0(E + \hbar\omega)}{dE} + \frac{f_0(E)}{f_0(E - \hbar\omega)} e^{\frac{\hbar\omega}{KT}} \frac{df_0(E - \hbar\omega)}{dE} \right\} \\ & = \Phi \int_0^{q \max} dq q^2 N(q) \left[\frac{f_0(E)}{f_0(E + \hbar\omega)} \psi(E + \hbar\omega) - \frac{f_0(E - \hbar\omega)}{f_0(E)} \psi(E) + \right. \\ & \left. + \frac{f_0(E)}{f_0(E - \hbar\omega)} e^{\frac{\hbar\omega}{KT}} \psi(E - \hbar\omega) - \frac{f_0(E + \hbar\omega)}{f_0(E)} e^{\frac{\hbar\omega}{KT}} \psi(E) \right]. \end{aligned}$$

Die rechte Seite der Gleichung verschwindet, wenn man sie von $E = -\infty$ bis $E = +\infty$ integriert. Man sieht das, indem man im zweiten und dritten Glied die Verschiebung der Integrationsvariablen von E nach $E + \hbar\omega$ ausführt. Es muß also auch das Integral der linken Seite verschwinden. Hier kann man sofort über den stark veränderlichen Faktor $\frac{df_0}{dE}$ integrieren. Alle anderen Glieder sind an der Fläche $E(\vec{k}) = \zeta$ zu setzen. Im zweifachen Integral auf der linken Seite kann man die

Integration nach der Variablen $\varepsilon = (E - \zeta)/KT$ ausführen. Daraus ergibt sich die Differentialgleichung für die Funktion Φ .

$$\left. \begin{aligned} & \frac{9\pi M u_0 \text{grad } E}{C^2 \Omega_0 J_5} e F v_x \left(\frac{\Theta}{T q_{\max}} \right)^5 \\ &= \frac{\varepsilon}{2 \text{grad } E} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial k_x} \cos \Theta_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial k_y} \cos \Theta_2 + \frac{\partial \Phi}{\partial k_z} \cos \Theta_3 \right) - \\ & - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial k_x^2} \sin^2 \Theta_1 + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial k_y^2} \sin^2 \Theta_2 + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial k_z^2} \sin^2 \Theta_3 \right) + \\ & + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial k_x \partial k_y} \cos \Theta_1 \cos \Theta_2 + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial k_y \partial k_z} \cos \Theta_2 \cos \Theta_3 + \\ & + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial k_z \partial k_x} \cos \Theta_3 \cos \Theta_1 - \frac{1}{2} \left[\sin^2 \Theta_1 \frac{\partial \Phi}{\partial k_x} \frac{\partial}{\partial k_x} + \right. \\ & + \sin^2 \Theta_2 \frac{\partial \Phi}{\partial k_y} \frac{\partial}{\partial k_y} + \sin^2 \Theta_3 \frac{\partial \Phi}{\partial k_z} \frac{\partial}{\partial k_z} - \cos \Theta_1 \cos \Theta_2 \left(\frac{\partial \Phi}{\partial k_y} \frac{\partial}{\partial k_x} + \frac{\partial \Phi}{\partial k_x} \frac{\partial}{\partial k_y} \right) - \\ & - \cos \Theta_2 \cos \Theta_3 \left(\frac{\partial \Phi}{\partial k_z} \frac{\partial}{\partial k_y} + \frac{\partial \Phi}{\partial k_y} \frac{\partial}{\partial k_z} \right) - \\ & \left. - \cos \Theta_3 \cos \Theta_1 \left(\frac{\partial \Phi}{\partial k_x} \frac{\partial}{\partial k_z} + \frac{\partial \Phi}{\partial k_z} \frac{\partial}{\partial k_x} \right) \right] \log \left(\frac{C}{\text{grad } E} \right)^2. \end{aligned} \right\}$$

Diese Differentialgleichung auf der Energiefläche $E(k) = \zeta$ nimmt einfachere Form an, indem man auf die Peierlssche Flächenkoordinaten zurückkehrt.

$$\begin{aligned} \Phi(\vec{k} + \vec{q}) - \Phi(\vec{k}) &= \frac{\partial \Phi}{\partial r} q_r + \frac{\partial \Phi}{\partial u} q_u + \frac{\partial \Phi}{\partial v} q_v + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} q_r^2 + \\ & + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u^2} q_u^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial v^2} q_v^2 + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r \partial u} q_r q_u + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u \partial v} q_u q_v + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial v \partial r} q_v q_r. \end{aligned}$$

Bilden wir hier die Mittelwerte über φ ganz analog wie früher, bekommen wir eine übersichtliche Differentialgleichung

$$\left. \begin{aligned} \Delta_l \Phi + \left(\frac{1}{g_1^2} \frac{\partial \Phi}{\partial u} \frac{\partial}{\partial u} + \frac{1}{g_2^2} \frac{\partial \Phi}{\partial v} \frac{\partial}{\partial v} \right) \log \left(\frac{C}{\text{grad } E} \right)^2 \\ = - \frac{18\pi M \mu_0}{\hbar \Omega_0 J_5} \left(\frac{\text{grad } E}{C} \right)^2 \cos \Theta_1 \left(\frac{\Theta}{T q_{\max}} \right)^5 e F. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Für den kugelsymmetrischen Fall $E(k)$ läßt sich die obere Differentialgleichung sofort integrieren. Die linke Seite von (6) ist gleich

$$-\frac{1}{k^2} \Delta \Phi,$$

und für die Lösung erhält man

$$\Phi = c \cos \Theta_1 \quad c = \frac{9\pi M u_0 \hbar^2 (\text{grad } E)^2}{\hbar C^2 \Omega_0 J_5} e F \left(\frac{\Theta}{T q_{\max}} \right)^5,$$

was mit dem Blochschen Ergebnis exakt übereinstimmt.

Notiz. Ich danke Herrn V. GLASER und B. JAKŠIČ für manche aufklärenden Diskussionen.

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Rostock

Beitrag zur projektiven Relativitätstheorie

Von

ERNST SCHMUTZER*

(Eingegangen am 8. April 1957)

Läßt man die Voraussetzung der Riemannschen Geometrie, daß der Vektor des Linienelements ein vollständiges Differential bilden soll, im 5-dimensionalen Raum fallen, so gelangt man zu einer verallgemeinerten Geometrie, die durch eine kovariante Ableitung charakterisiert ist, die ähnlich der in der projektiven Relativitätstheorie definierten Kongruenzableitung ausfällt. Der in der vorliegenden Arbeit durchgeführte vektorielle Aufbau dieser Geometrie liefert in der 5-dimensionalen Form gewisse Abweichungen von der projektiven Relativitätstheorie. Physikalisch wird durch dieses Vorgehen eine neue geometrische Analyse des elektromagnetischen Feldes erreicht. Die physikalische Interpretation der verallgemeinerten projektiven Relativitätstheorie wird versuchsweise anders als von JORDAN vorgenommen. Die konsequente Durchführung der Theorie läßt neue physikalische Effekte vermuten.

§ 1. Erweiterte Geometrie des n -dimensionalen Vektorraumes und projektive Theorie

Für den Vektor des Linienelementes $d\tilde{s} = e_\nu dx^\nu$ möge nicht mehr die der Riemannschen Geometrie zugrunde liegende Integrabilitätsbedingung $e_{\nu|\mu} = e_{\mu|\nu}$ (Strich bedeutet partielle Ableitung) gelten, sondern es sei:

$$\mathfrak{S}_{\nu\mu} = e_{\nu|\mu} - e_{\mu|\nu}. \quad (1)$$

Verwenden wir die üblichen Abkürzungen:

$$e_\nu e^\mu = g_\nu^\mu = \delta_\nu^\mu, \quad e_\nu e_\mu = g_{\nu\mu}, \quad e^\nu e^\mu = g^{\nu\mu}, \quad (2)$$

so erkennen wir, daß die bekannten Eigenschaften des Hoch- und Tiefziehens der Tensorindizes erhalten bleiben. Für die weiteren Rechnungen verwenden wir folgende Abkürzungen:

$$\gamma_{\mu\nu\lambda} = e_{\mu|\nu} e_\lambda = \Gamma_{\mu\nu\lambda} + \sigma_{\mu\nu\lambda}, \quad \gamma_{\mu\nu}^\lambda = \gamma_{\mu\nu\alpha} g^{\alpha\lambda}, \quad (3)$$

wobei

$$\Gamma_{\mu\nu\lambda} = \frac{1}{2} (g_{\lambda\mu|\nu} + g_{\nu\lambda|\mu} - g_{\mu\nu|\lambda}) \quad (4)$$

und

$$\sigma_{\mu\nu\lambda} = -\sigma_{\lambda\nu\mu} = \frac{1}{2} (e_\lambda \mathfrak{S}_{\mu\nu} + e_\mu \mathfrak{S}_{\nu\lambda} - e_\nu \mathfrak{S}_{\lambda\mu}) \quad (5)$$

* Neue Anschrift: Jena (Saale), Theoretisch-Physikalisches Institut der Universität.

ist, wie man durch Differenzieren verifiziert. Die Ableitungen der Basisvektoren lassen sich folgendermaßen darstellen:

$$e_{\mu|v} = \gamma_{\mu v}^{\alpha} e_{\alpha}, \quad e^{\mu}_{|v} = -\gamma_{\alpha v}^{\mu} e^{\alpha}. \quad (6)$$

Man erkennt daraus, daß sich das geometrische Feld nicht mehr allein durch den Fundamentaltensor $g_{\mu\nu}$ beschreiben läßt, sondern zwangsläufig obige Rotations- (Torsions-) Tensoren auftreten, die in unmittelbarem Zusammenhang mit dem elektromagnetischen Feld stehen. Baut man also die Geometrie anstatt auf die Basisvektoren auf den Fundamentaltensor auf, so kann dieser Zusammenhang leicht verlorengehen.

Die kovariante Ableitung (wir wollen sie aus später einleuchtenden Gründen Kongruenzableitung nennen und sie durch drei Striche kennzeichnen) definieren wir durch die Forderungen, daß die Produkt-Differentiationsregel gelten, diese Kongruenzableitung für indexlose Größen mit der partiellen Ableitung übereinstimmen und die Kongruenzableitung der Basisvektoren verschwinden möge:

$$e^{\sigma}_{||\kappa} = e^{\sigma}_{|\kappa} + e^{\alpha} \gamma_{\alpha\kappa}^{\sigma} = 0, \quad e_{\sigma||\kappa} = e_{\sigma|\kappa} - e_{\alpha} \gamma_{\sigma\kappa}^{\alpha} = 0. \quad (7)$$

Daraus folgt dann das Lemma von RICCI für die Kongruenzableitung:

$$g_{\sigma\lambda||\kappa} = 0, \quad g_{\sigma}^{\lambda}_{||\kappa} = 0, \quad g^{\sigma\lambda}_{||\kappa} = 0. \quad (8)$$

Man beachte aber, daß die Beziehungen (7) mehr als dieses aussagen. Anwendung dieser Gedanken auf $a = a_{\nu} e^{\nu} = a^{\nu} e_{\nu}$ ergibt die folgenden Formeln:

$$a^{\sigma}_{||\kappa} = a^{\sigma}_{|\kappa} + a^{\beta} \gamma_{\beta\kappa}^{\sigma}, \quad a_{\sigma||\kappa} = a_{\sigma|\kappa} - a_{\beta} \gamma_{\sigma\kappa}^{\beta} \text{ usw.} \quad (9)$$

Die Parallelität eines Vektorfeldes a ist dann gegeben durch:

$$a_{||\kappa} = 0 \quad \text{oder} \quad a^{\sigma}_{||\kappa} = 0 \quad (10)$$

und die der Tangentialvektoren $t = e_{\nu} \frac{dx^{\nu}}{ds}$ durch:

$$\left(\frac{dx^{\sigma}}{ds} \right)_{,|\kappa} = 0. \quad (11)$$

Bezeichnet man die durch die Christoffel-Symbole definierte kovariante Ableitung (Riemann-Ableitung) mit zwei Strichen, so gelten zwischen dieser und der Kongruenzableitung folgende Zusammenhänge:

$$\left. \begin{aligned} a^{\sigma}_{||\kappa} &= a^{\sigma}_{||\kappa} + a^{\alpha} \sigma_{\alpha\kappa}^{\sigma}, & a_{\sigma||\kappa} &= a_{\sigma||\kappa} + a_{\alpha} \sigma_{\kappa\sigma}^{\alpha} \text{ usw.}, \\ \text{somit auch:} & & & \\ e^{\sigma}_{||\kappa} &= -e^{\alpha} \sigma_{\alpha\kappa}^{\sigma}, & e_{\sigma||\kappa} &= -e_{\alpha} \sigma_{\kappa\sigma}^{\alpha}. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Dabei haben wir beim Bewegen der Indizes die Tatsache verwendet, daß die $\sigma_{\alpha\kappa\sigma}$ im Gegensatz zu den $\gamma_{\alpha\kappa\sigma}$ Tensorkomponenten sind.

Bei der Untersuchung der Krümmungseigenschaften des Raumes können wir uns auf den in Lehrbüchern (vgl. SCHOUTEN, SCHRÖDINGER, JORDAN u. a.) angegebenen mathematischen Formelapparat stützen¹⁻⁴. Bei Verwendung der Abkürzungen:

$$\left. \begin{aligned} H_{\lambda\kappa\nu} &= \sigma_{\lambda\kappa\nu} - \sigma_{\kappa\lambda\nu} = \xi_{\lambda\kappa} e_{\nu}, \\ G_{\nu\lambda\kappa}^{\sigma} &= \gamma_{\nu\kappa}^{\sigma}{}_{|\lambda} - \gamma_{\nu\lambda}^{\sigma}{}_{|\kappa} + \gamma_{\nu\kappa}^{\alpha} \gamma_{\nu\lambda}^{\sigma} - \gamma_{\nu\lambda}^{\alpha} \gamma_{\alpha\kappa}^{\sigma}, \\ G_{\sigma\nu\lambda\kappa} &= R_{\sigma\nu\lambda\kappa} + E_{\sigma\nu\lambda\kappa} \\ G_{\sigma\nu\lambda\kappa} &= -G_{\sigma\nu\kappa\lambda}, \quad G_{\sigma\nu\lambda\kappa} = -G_{\nu\sigma\lambda\kappa} \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

mit

folgt die Beziehung:

$$a^{\sigma}{}_{||\kappa||\lambda} - a^{\sigma}{}_{||\lambda||\kappa} = a^{\nu} G_{\nu\lambda\kappa}^{\sigma} + a^{\sigma}{}_{||\nu} H_{\lambda\kappa}^{\nu}. \quad (14)$$

Es ist für viele Rechnungen zweckmäßig, den Tensor $E_{\sigma\nu\lambda\kappa}$ mit Hilfe der Kongruenzableitungen auszudrücken:

$$E_{\sigma\nu\lambda\kappa} = \sigma_{\nu\kappa\sigma||\lambda} - \sigma_{\nu\lambda\sigma||\kappa} + \sigma_{\nu\lambda}^{\alpha} \sigma_{\alpha\kappa\sigma} - \sigma_{\nu\kappa}^{\alpha} \sigma_{\alpha\lambda\sigma} - \sigma_{\nu\alpha\sigma} H_{\lambda\kappa}^{\alpha}. \quad (15)$$

Schließlich erwähnen wir noch, daß das Extremalprinzip für geodätische Linien im Unterschied zur Parallelität auf den bekannten Ausdruck:

$$\left(\frac{dx^{\sigma}}{ds} \right)_{||\kappa} \frac{dx^{\kappa}}{ds} = 0 \quad (16)$$

führt.

Bezüglich der projektiven Theorie untersuchen wir jetzt das Verhältnis vom 5-dimensionalen zum 4-dimensionalen Vektorraum. Griechische Indizes laufen von 1 bis 5, lateinische von 1 bis 4. Innerhalb jedes Indexsystems gelten die vorher abgeleiteten Formeln. Die Definition eines Projektors (auch für Basisvektoren zutreffend) ist neben der Forderung der Tensortransformationsregeln gegeben durch:

$$P_{\mu_1 \dots \mu_m}^{\nu_1 \dots \nu_n} X^{\lambda} = (n - m) P_{\mu_1 \dots \mu_m}^{\nu_1 \dots \nu_n}. \quad (17)$$

Alle verwendeten 5-dimensionalen Tensoren seien Projektoren. Der Übergang vom 5-dimensionalen Raum zum 4-dimensionalen wird vermittelt vermöge der durch die folgenden Gleichungen:

$$e_i e_{\nu} = g_{i\nu}, \quad e_i e^{\nu} = g_i^{\nu}, \quad e^i e_{\nu} = g^i_{\nu}, \quad e^i e^{\nu} = g^{i\nu} \quad (18)$$

definierten Projektionskosinus. Damit können wir diesen Übergang anschaulich als Projektion der 5-dimensionalen Größen auf die im

¹ SCHOUTEN: Ricci-Calculus. Berlin 1954.

² SCHRÖDINGER, E.: Space-Time-Structure. Cambridge 1954.

³ JORDAN, P.: Schwerkraft und Weltall. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1955.

⁴ JORDAN, P.: Z. Physik **124**, 608 (1948).

5-dimensionalen Raum gelegene 4-dimensionale Fläche auffassen („Flächenprojektion“):

$$a^k = e^k a = e^k (e_\nu a^\nu) = g_\nu^k a^\nu \quad \text{usw.} \quad (19)$$

Um die 5-dimensionalen Größen durch die 4-dimensionalen festzulegen, ist außerdem noch die Projektion auf den Radiusprojektor, den wir nur definieren wollen, nötig („Radialprojektion“). Da in der projektiven Theorie die Koordinaten Projektorcharakter besitzen, stellt der Radiusprojektor (5-dimensionale Koordinaten schreiben wir groß):

$$\mathfrak{R} = e_\mu X^\mu \quad (J = \mathfrak{R}^2 = S^2 = g_{\mu\nu} X_\mu X_\nu) \quad (20)$$

eine Vektorinvariante dar. Das 4-dimensionale Basisvektorsystem läßt sich folgendermaßen durch das 5-dimensionale ausdrücken:

$$e_k = g_k^\mu e_\mu, \quad e^k = g_\mu^k e^\mu. \quad (21)$$

Die Umkehrung gelingt mit Hilfe des Ortsprojektors:

$$e^\nu = g_i^\nu e^i + \frac{X^\nu \mathfrak{R}}{J}, \quad e_\mu = g_{j\mu} e^j + \frac{X_\mu \mathfrak{R}}{J} \quad \text{wegen} \quad \mathfrak{R} e_i = g_i^\mu X_\mu = 0. \quad (22)$$

Außerdem ist der aus der Beziehung

$$d x^k = e^k d \overset{5}{s} = e^k (e_\mu d X^\mu) = g_\mu^k d X^\mu \quad (23)$$

folgende Zusammenhang $g_\mu^k = x^k|_\mu$ wichtig. Die oben erwähnte Radialprojektion wird dann erzeugt durch Multiplikation der 5-dimensionalen Größen mit dem Radiusprojektor bzw. dessen Komponenten.

Die mathematischen Beziehungen der projektiven Theorie übernehmen wir aus den Lehrbüchern (JORDAN, LUDWIG⁵ u. a.). Lediglich die häufig gebrauchten Relationen

$$\left. \begin{aligned} X_\sigma &= 2 X_{\sigma||\varrho}, \\ X^\nu R_{\mu\nu\tau\sigma} &= \frac{1}{2} X_{\sigma\tau||\mu}, \\ J_{|\lambda} &= X_{\lambda\nu} X^\nu, \\ X_{mn} &= X_{\mu\nu} g_m^\mu g_n^\nu \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

wollen wir hier noch einmal anführen.

Unsere nächste Aufgabe besteht jetzt darin, die $\sigma_{\mu\nu\lambda}$ durch die $X_{\mu\nu}$ auszudrücken. Aus (22) folgt:

$$e_\mu{}_\nu = e_j \frac{\partial^2 x^j}{\partial X^\mu \partial X^\nu} + g_\mu^j e_{j|}{}^\nu + \left(\frac{X_\mu \mathfrak{R}}{J} \right)_{|\nu}$$

und daraus:

$$\mathfrak{S}_{\mu\nu} = e_{j|}{}^\nu (g_\mu^j g_\nu^i - g_\mu^i g_\nu^j) + \left(\frac{X_\mu \mathfrak{R}}{J} \right)_{||\nu} - \left(\frac{X_\nu \mathfrak{R}}{J} \right)_{||\mu}. \quad (25)$$

⁵ LUDWIG, G.: Fortschritte der projektiven Relativitätstheorie. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1951.

Die Flächenprojektion (Verkürzung) liefert daraus (Größen mit lateinischen Indizes, die aus solchen mit griechischen Indizes hervorgegangen sind, bezeichnen wir mit einer hochgestellten⁵⁾):

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{S}_{mn} &= \mathfrak{S}_{\mu\nu} g_m^\mu g_n^\nu = (e_{m|n} - e_{n|m}) + \frac{\mathfrak{R}}{J} (\mathfrak{R} \mathfrak{S}_{mn}), \\ \mathfrak{S}_{mn} \mathfrak{R} &= (e_{m|n} - e_{n|m}) \mathfrak{R} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Unter der Voraussetzung der Integrabilitätsbedingung $\mathfrak{S}_{mn} = 0$ im 4-dimensionalen Raum erhalten wir:

$$\mathfrak{S}_{\mu\nu} = \frac{\mathfrak{R}}{J} X_{\nu\mu} + \frac{1}{J} (X_\mu \mathfrak{R}_{|\nu} - X_\nu \mathfrak{R}_{|\mu}) + \frac{\mathfrak{R}}{J^2} (X_\nu J_{|\mu} - X_\mu J_{|\nu}) \quad (27)$$

und daraus:

$$H_{\mu\nu\lambda} = \frac{X_\lambda}{J} X_{\nu\mu} + \frac{X_\lambda}{J^2} (X_\nu J_{|\mu} - X_\mu J_{|\nu}) + \frac{e_\lambda}{J} (X_\mu \mathfrak{R}_{|\nu} - X_\nu \mathfrak{R}_{|\mu}). \quad (28)$$

Verwenden wir die Relation:

$$\frac{X_\mu J_{|\nu}}{2J} = \mathfrak{R}_{|\nu} e_\mu, \quad (29)$$

so bekommen wir den einfacheren Ausdruck:

$$H_{\mu\nu\lambda} = \frac{X_\lambda X_{\nu\mu}}{J} + \frac{X_\lambda}{2J^2} (X_\nu J_{|\mu} - X_\mu J_{|\nu}) \quad (30)$$

und bei Multiplikation mit X^λ :

$$X_{\nu\mu} = \mathfrak{S}_{\mu\nu} \mathfrak{R} + \frac{1}{2J} (X_\mu J_{|\nu} - X_\nu J_{|\mu}). \quad (31)$$

Somit können wir die $\sigma_{\mu\nu\lambda}$ schreiben:

$$\sigma_{\mu\nu\lambda} = \frac{1}{2J} (X_{\nu\mu} X_\lambda + X_{\lambda\nu} X_\mu + X_{\lambda\mu} X_\nu) + \frac{X_\nu}{2J^2} (X_\lambda J_{|\mu} - X_\mu J_{|\lambda}). \quad (32)$$

JORDAN definiert diese Größen wie folgt:

$$\sigma_{\mu\nu\lambda} = \frac{1}{2J} (X_{\lambda\nu} X_\mu + X_{\nu\mu} X_\lambda). \quad (33)$$

Der obige zwangsläufige Weg liefert also einige Zusatzglieder. Wir geben noch die folgenden Nebenergebnisse an:

$$\left. \begin{aligned} X_{\nu||\mu} &= \frac{X_\nu J_{|\mu}}{2J}, \quad \left(\frac{X^\nu}{S} \right)_{||\mu} = 0, \quad a^\sigma_{||\alpha} X^\alpha = 0, \\ \left\{ \left(\frac{X_{\varrho\sigma}}{J} \right)_{||\tau} \right\}_{[\varrho\sigma\tau]} &= 0 \quad (\text{liefert ein Maxwell-System}). \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

Die Kongruenzableitung, die selbst Tensorcharakter besitzt, hat außerdem noch die Eigenschaft, daß ihre Verkürzung die 4-dimensionale

Riemann-Ableitung darstellt und daß sie selbst wieder Projektorcharakter aufweist. Man erkennt das aus den folgenden Gl. (35) bis (38):

$$a_{\nu||\mu} g_n^{\nu} g_m^{\mu} = a_{|\mu} e_n g_m^{\mu} = a_{|i} g_{\mu}^i g_m^{\mu} e_n = a_{|m} e_n = a_{n||m}, \quad (35)$$

$$a_{||\nu||\mu} g_n^{\nu} g_m^{\mu} = a_{||\nu||\mu} \underbrace{e_n^{\nu}} e_m^{\mu} = (a_{|\nu} g_n^{\nu})_{||m} = a_{|n||m}, \quad (36)$$

$$a_{\nu||\mu||\sigma} g_n^{\nu} g_m^{\mu} g_s^{\sigma} = (a_{\nu} e^{\nu})_{||\mu||\sigma} e_n g_m^{\mu} g_s^{\sigma} = a_{||\mu||\sigma} g_m^{\mu} g_s^{\sigma} e_n = a_{n||m||s}, \quad (37)$$

$$e_{\nu||\mu} g_n^{\nu} g_m^{\mu} = (e_{\nu} e^{\nu})_{||\mu} e_n g_m^{\mu} = (e_{\nu} e^{\nu})_{|i} g_{\mu}^i g_m^{\mu} e_n = (e_{\nu} e^{\nu})_{|m} e_n = e_{n||m}. \quad (38)$$

Der Vektoren verbindende Bogen deutet die Zusammengehörigkeit bei der Produktbildung an.

Den Projektorcharakter der Kongruenzableitung erkennt man aus der folgenden Gleichung:

$$\left. \begin{aligned} a_{\nu||\mu||\lambda} X^{\lambda} &= a_{\nu|\lambda|\mu} X^{\lambda} - e_{\nu|\lambda|\mu} X^{\lambda} e^{\alpha} a_{\alpha} = -2(a_{\nu|\mu} - a_{\alpha} e_{\nu|\mu} e^{\alpha}) \\ &= -2a_{\nu||\mu}. \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

Die folgenden Rechnungen verlaufen ähnlich denjenigen der projektiven Relativitätstheorie: Für die Krümmungsinvariante resultiert:

$${}^5R = G + \frac{1}{4J} X_{ij} X^{ij} + \frac{2}{S} S^i{}_{||i}. \quad (40)$$

§ 2. Feldgleichungen und Bewegungsgleichungen

Der bekannte Erhaltungssatz:

$$\left(R^{\mu\nu} - \frac{{}^R R}{2} g^{\mu\nu} \right)_{||\nu} = 0 \quad (41)$$

ergibt bei verallgemeinerter Integration die Gleichung:

$$\boxed{R^{\mu\nu} - \frac{{}^R R}{2} g^{\mu\nu} - \lambda g^{\mu\nu} - \kappa_0 T^{\mu\nu} = 0} \quad (42)$$

(λ setzen wir wie üblich null), wobei κ_0 eine Konstante ist und der Tensor $T^{\mu\nu}$ folgende Eigenschaften besitzt:

$$T^{\mu\nu} = T^{\nu\mu}, \quad T^{\mu\nu}{}_{||\nu} = 0. \quad (43)$$

Die durch den geometrischen Erhaltungssatz (41) nahegelegte Gl. (42) werden wir als die allgemeine 5-dimensionale Feldgleichung anzusprechen haben. Durch Verjüngung erhalten wir daraus:

$${}^5R = -\frac{2}{3} \kappa_0 T^{\mu}{}_{\mu} = -\frac{2}{3} \kappa_0 T. \quad (44)$$

a) Durch Verkürzung erhalten wir aus (42) die 4-dimensionale Feldgleichung der Gravitation:

$$\left. \begin{aligned} \left(\overset{4}{G}_{nm} - \frac{\overset{4}{G}}{2} g_{nm} \right) - \frac{1}{2J} \left(X_n^i X_m^i + \frac{g_{nm}}{4} X_{ij} X^{ij} \right) + \\ + \frac{1}{S} (S_{|m||n} - g_{mn} S^i_{||i}) - \overset{5}{\kappa}_0 T_{mn} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (45)$$

b) Durch Radialprojektion bezüglich eines Index und nachfolgende Verkürzung ergibt sich das eine System der elektromagnetischen Feldgleichungen:

$$X_m^i X_{||i}^i + X_m^i \frac{S_{||i}}{S} + 2\kappa_0 T_m = 0, \quad \text{wobei } T_m = g_m^\mu T_{\mu\nu} X^\nu \text{ ist.} \quad (46)$$

c) Durch Radialprojektion bezüglich beider Indizes ergibt sich die folgende skalare Gleichung für S :

$$S^i_{||i} - \frac{1}{4S} X_{ij} X^{ij} + \frac{\kappa_0 T S}{3} - \frac{\kappa_0 L}{S} = 0, \quad \text{wobei } L = T_{\mu\nu} X^\mu X^\nu \text{ ist.} \quad (47)$$

Zur Feldgleichung (42) ist noch zu bemerken, daß sie hier auf Grund ihrer Einfachheit und wegen (41) gewählt wurde. Sie soll hier näher untersucht werden, obwohl in den letzten Jahren die meisten Autoren zu komplizierteren Gleichungen neigen. Die Diskussion darüber ist noch in vollem Gange. Man findet Beiträge in den Arbeiten von LUDWIG, JUST u. a.⁶⁻⁸⁾.

Bekanntlich ist (42) eine Folge des Variationsprinzips:

$$\delta \int \overset{5}{\sqrt{g}} (R + \overset{5}{A}^T) \sqrt{\overset{5}{g}} dX^1 dX^2 dX^3 dX^4 dX^5 = 0. \quad (48)$$

Auf Grund der vektoriellen Konzeption können wir dieses Integral leicht in ein 4-dimensionales umwandeln. $\overset{4}{dV} = \sqrt{\overset{4}{g}} d\overset{4}{\sigma}$ ist ein auf der 4-dimensionalen Fläche gelegenes Flächenelement. Ähnlich wie bei räumlichen Polarkoordinaten erhalten wir das 5-dimensionale Volumelement $\overset{5}{dV} = \sqrt{\overset{5}{g}} d\overset{5}{\sigma}$, indem wir mit dem radialen Differential dS multiplizieren:

$$\overset{5}{dV} = \overset{4}{dV} dS \quad (d\overset{5}{\sigma} = dx^1 \dots dx^N). \quad (49)$$

Die Integration über dS läßt sich ausführen und man erhält dasselbe Resultat wie LUDWIG:

$$\delta \int \overset{4}{\sqrt{J}} (\overset{5}{R} + \overset{5}{A}^T) \sqrt{\overset{4}{g}} d\overset{4}{\sigma} = 0. \quad (50)$$

⁶ LUDWIG, G., u. K. JUST: Z. Physik **153**, 472 (1955).

⁷ JUST, K.: Z. Physik **155**, 411 (1956).

⁸ LICHNEROWICZ: Theories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme. Paris 1953.

Die Gleichung der geodätischen Linien (16) deuten wir nun als Bewegungsgleichung eines geladenen Massenpunktes. Bei Verwendung der Abkürzungen und Relationen:

$$\left. \begin{aligned} u^\sigma &= \frac{dX^\sigma}{d\tilde{s}}, \quad (d\tilde{s})^2 = (ds)^2 + (dS)^2 = (d\tilde{s})^2, \\ d\tilde{s} &= d\tilde{s}^4 + \frac{\Re}{J} X_\nu dX^\nu, \quad d\tilde{s} \equiv d\tilde{s}^4, \\ \frac{ds}{d\tilde{s}} &= {}^{(+)} \frac{1}{\sqrt{1+S^2}}, \quad S^l = \frac{dS}{d\tilde{s}}, \quad \Re = u^\sigma e_\sigma, \quad u^i = u^\alpha e_\alpha^i, \\ \beta &= u^\nu X_\nu = {}^{(+)} \frac{S S^l}{\sqrt{1+S^2}} \end{aligned} \right\} \quad (51)$$

erhält man:

$$\Re_{|x} u^\kappa = \Re_{|i} u^i = u^\alpha u^\kappa \sigma_{\alpha\kappa}{}^\sigma e_\sigma$$

und daraus:

$$u^l_{||i} u^i = \frac{\beta}{J} X^l_m u^m + \frac{\beta^2}{2J^2} J^{||l} \quad (52)$$

oder in einer anderen Form:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{ds} \left(\frac{d\tilde{x}^l}{ds} \frac{1}{\sqrt{1+S^2}} \right) &+ \frac{\Gamma^l_{im}}{\sqrt{1+S^2}} \frac{d\tilde{x}^i}{ds} \frac{d\tilde{x}^m}{ds} \\ &= {}^{(+)} \frac{\beta}{J} X^l_m \frac{d\tilde{x}^m}{ds} + \frac{\beta^2}{S^3} S^{||l} \sqrt{1+S^2}. \end{aligned} \right\} \quad (53)$$

§ 3. Physikalische Interpretation

Diese wird versuchsweise abweichend von JORDAN, LUDWIG, JUST, FIERZ⁹, BERGMANN¹⁰, u. a. durchgeführt, und zwar so, daß mit dem elektromagnetischen Feldstärketensor H_{ik} und Erregungstensor F_{ik} analog wie in Medien gearbeitet wird, so daß das elektromagnetische Feld bezüglich Energie und Impuls durch den Minkowski-Tensor beschrieben wird. Das scheint uns durch den hier angetroffenen Bau der beiden Maxwell-Systeme nicht allzu abwegig zu sein.

Der Feldstärketensor ist durch folgende Wahl festgelegt:

$$H_{ik} = \frac{C_1}{J} X_{ik} \quad (C_1 \text{ Konstante}). \quad (54)$$

Bei der Wahl von F_{ik} hat man nun einige Freiheit, die mit dem physikalischen Definitionsschema, unter anderem mit der Abgrenzung der einzelnen Energieformen zusammenhängt. Ins Auge fallend erweisen sich vor allem drei Konzeptionen:

⁹ FIERZ, M.: Helv. phys. Acta 25, 128 (1956).

¹⁰ BERGMANN, P.G.: Ann. Math., 2. Ser. 49, 255 (1948).

1. Man setzt $H_{ik} = F_{ik}$ wie JORDAN (Vakuumkonzeption). Daraus resultiert dann ein Zusammenhang der allgemeinen Gravitationszahl κ mit J in der Form:

$$\kappa = \frac{J}{2C_1^2}. \quad (55)$$

2. Eine weitere Konzeption würde in der Forderung bestehen, daß (46) bei Abwesenheit von Ladungen die Maxwellsche Form:

$$F_{m||i} = 0 \quad (56)$$

anzunehmen habe. Daraus resultiert dann folgender Zusammenhang:

$$F_{ik} = C_2 S X_{ik}, \quad \kappa = \frac{1}{2C_1 C_2 S}. \quad (57)$$

3. Wir wollen hier jedoch eine weitere Konzeption aus physikalischen Gründen näher untersuchen, bei der nämlich die Gravitationszahl eine echte Konstante bleibt. Wir erreichen dies durch die folgende Wahl:

$$F_{ik} = C_2 X_{ik} = \frac{C_2}{C_1} J H_{ik} \quad (58)$$

(C_2 geht dabei als neuartige Konstante ein).

Gl. (46) nimmt dann die Form an:

$$F_{m||i} = -\frac{S^i{}_i}{S} F_{mi} - 2\kappa_0 T_m C_2 = \frac{j_m}{c} \quad (59)$$

(j_m Stromdichte, c Lichtgeschwindigkeit).

Wir vergleichen nun (45) mit der bewährten Einsteinschen Feldgleichung:

$$G_{nm} - \frac{G}{2} g_{nm} - \kappa (E_{nm} + M_{nm}) = 0, \quad \text{wobei} \quad \kappa = \frac{8\pi\gamma_N}{c^4} \quad \text{ist} \quad (60)$$

(M_{nm} Energietensor für Materie außer elektromagnetischem Feld, γ_N Newtonsche Gravitationskonstante).

Für den mit der Variabilität von J verbundenen Erscheinungskomplex führen wir der Kürze halber den Begriff „Pansion“ ein und nennen die Feldgleichung für J bzw. S „Pansionsgleichung“. Aus den Vektorformeln (20) und (22) erkennen wir nämlich, daß ein durch das Vierbein aufgespanntes Flächenelement auf dem Radiusprojektor (Pansionsrichtung) senkrecht steht, so daß die Gesamtheit der 4-dimensionalen Flächenelemente eine „kugelartige“ Fläche bildet, die wir als unsere 4-dimensionale Welt anzusehen haben. Die Variabilität von S bedeutet also eine Variabilität des metrischen Abstandes des 4-dimensionalen Flächenelementes vom 5-dimensionalen Koordinatenursprung. Zeitlich gesehen, bedeutet diese Variabilität Blähung oder Schrumpfung der

kugelartigen Fläche. Man erkennt daraus den Zusammenhang mit der kosmologischen Expansion*; deshalb der vorgeschlagene Begriff „Pansion“.

Gl. (45) legt die Einführung des Pansionsenergietensors S_{mn} nahe:

$$S_{mn} = -\frac{1}{\kappa S} [S^i{}_{|m||n} - g_{mn} S^i{}_{||i}], \quad (61)$$

d.h. auch dieser Energieanteil wirkt gravitierend. Der obige Vergleich liefert somit:

$$M_{nm} = S_{nm} + T_{nm}, \quad \kappa = \kappa_0 = \frac{1}{2C_1 C_2}. \quad (62)$$

Die „Pansionsgleichung“ (47) nimmt dann die Form an:

$$S^i{}_{||i} = \frac{\kappa}{2} H_{ij} F^{ij} S - \frac{\kappa}{3} T S + \frac{\kappa}{S} L. \quad (63)$$

Durch Divergenzbildung erhalten wir aus (60) bei Berücksichtigung der Beziehungen:

$$E_n{}^m{}_{||m} = \frac{j_m}{c} H_n{}^m + \frac{J_{|n}}{4J} H_{ij} F^{ij}, \quad S_n{}^m{}_{||m} = \frac{G S_{|n}}{2\kappa S} + \frac{S^m{}_{||m}}{S} (E_n{}^m + T_n{}^m), \quad (64)$$

$$T_n{}^m{}_{||m} = 2\kappa C_2 H_{ni} T^i - \frac{S^m{}_{||m}}{S} T_n{}^m + \frac{S_n{}^m}{S^3} L \quad \left(\begin{array}{l} \text{Bewegungsgleichung} \\ \text{für Kontinua} \end{array} \right). \quad (65)$$

Da wir den 5-dimensionalen Gleichungen den Vorrang gaben und daraus 4-dimensionale herleiteten, wird die folgende Form für den Energietensor inkohärenter Materie nahegelegt:

$$T_{\mu\nu} = {}^5\mu_0 c^2 u_\mu u_\nu \quad \left({}^5\mu_0 \text{ 5-Ruhdichte der Masse} \right). \quad (66)$$

Die Verwendung früherer Abkürzungen liefert nun:

$$\left. \begin{aligned} T &= {}^5\mu_0 c^2, & T_\mu &= {}^5\mu_0 c^2 u_\mu \beta, & L &= {}^5\mu_0 c^2 \beta^2, \\ T_{mn} &= {}^5\mu_0 c^2 u_m u_n = {}^4\mu_0 c^2 \frac{dx_n}{ds} \frac{dx_m}{ds}, & \text{d.h.} & \quad {}^4\mu_0 = \frac{{}^5\mu_0}{1+S^2}, \\ \frac{j_m}{c} &= -F_{mi} \frac{S^i}{S} \quad (+) \quad 2\kappa C_2 \frac{{}^5\mu_0 \beta c^2}{\sqrt{1+S^2}} \frac{dx_m}{ds}. \end{aligned} \right\} \quad (67)$$

Die letzte Gleichung legt die folgende Definition für die elektrische Ruhladungsdichte nahe:

$$\varrho_0 = 2i\kappa C_2 c^2 {}^4\mu_0 S S^i. \quad (68)$$

* Inzwischen wurden die Feldgleichungen auf das kosmologische Modell homogener Masseverteilung angewandt. Im Laufe der Zeit nimmt danach die

Hubble-Zahl H auf den Wert $H = \sqrt{\frac{{}^4\mu_0 \kappa c^4}{6}} = \frac{1}{2t}$ ab (t Weltalter).

Bei Verwendung der folgenden Relationen:

$$\text{d.h.} \quad \left. \begin{aligned} \mu_0^4 d\dot{v}_0^4 &= \dot{m}_0^4, \quad \mu_0^5 d\dot{v}_0^5 = \dot{m}_0^5, \quad d\dot{v}_0^5 \sqrt{1 + S^2} = d\dot{v}_0^4, \\ \dot{m}_0^5 &= \dot{m}_0^4 \sqrt{1 + S^2}, \quad ds = ic d\tau, \quad \dot{m} = \dot{m}_0 \frac{dt}{d\tau} \end{aligned} \right\} \quad (69)$$

($d\dot{v}_0^N$ räumlicher Ruhanteil von $d\dot{V}^N$) entsteht aus (53) die folgende Bewegungsgleichung, die also ein vom Ladungsvorzeichen unabhängiges Zusatzglied der Kraft aufweist (C_2 geht als neuartige Konstante ein):

$$\frac{d}{dt} \left(\dot{m} \frac{dx^i}{dt} \right) + \dot{m} \Gamma_{im}^i \frac{dx^i}{dt} \frac{dx^m}{dt} = \frac{e}{c} H^i m \frac{dx^m}{dt} + \frac{e^2}{4\pi^2 c^2 \dot{m} C_2^2} \frac{S^i}{S^3}. \quad (70)$$

Multiplikation von (52) mit u_i führt auf:

$$S S_{||} + S^2 + S^4 = 0. \quad (71)$$

Einmalige Integration liefert:

$$S^i = \frac{i}{\left(\frac{+}{-} \right) \sqrt{1 + (S/S_0)^2}} \quad \text{für } S \neq \text{const.} \quad (72)$$

Somit wird $\beta = \pm i S_0$ eine Integrationskonstante und die spezifische Ladung e/\dot{m}_0 damit variabel. Nochmalige Integration ergibt:

$$\tau - \tau_0 = \left(\frac{+}{-} \right) \left\{ \frac{S}{2c} \sqrt{1 + \left(\frac{S}{\beta_0} \right)^2} + \frac{\beta_0}{2c} \ln \left(\frac{+}{-} \frac{S}{\beta_0} + \sqrt{1 + \left(\frac{S}{\beta_0} \right)^2} \right) \right\} \quad (\beta_0 = i\beta) \quad (73)$$

für die „radiale“ Bewegung des Massenpunktes. Dabei sind die beiden Grenzfälle:

$S = \text{const}$ für $\beta_0 \rightarrow 0$ (statischer Fall, entspricht Lichtausbreitung).

$S = c(\tau - \tau_0)$ für $\beta_0 \rightarrow \infty$ (Expansion mit Lichtgeschwindigkeit).

Herrn Prof. Dr. FALKENHAGEN gilt mein herzlicher Dank für die Möglichkeit, mich an seinem Institut mit obigen Problemen beschäftigen zu dürfen.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität München

Bestimmung des Brechungsindex dünner Fettsäureschichten

Von

E. HOFMEISTER und E. MEYER

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 18. Juli 1957)

An ein- und mehrmolekularen Schichten von vier verschiedenen homologen Fettsäuren wurde die Elliptizität des reflektierten Lichts gemessen. Nach einer Theorie von DRUDE läßt sich daraus der Brechungsindex der Schicht berechnen. Es zeigte sich, daß dieser bei bestimmten Säuren bis herunter zu einmolekularen Lagen auf Glas mit dem Brechungsindex des kompakten Materials übereinstimmt.

In einer früheren Arbeit [6] wurde der Brechungsindex monomolekularer, auf einer Wasseroberfläche gespreiteter und kondensierter Fettsäureschichten bestimmt. Die Brechungsindizes n_s wurden aus der Elliptizität des an den Schichten reflektierten, elliptisch polarisierten Lichts bestimmt. Nach der Drudeschen Theorie [4] gilt:

$$n_s = \sqrt{\frac{n_1^2 + n_2^2}{2}} \pm \sqrt{\frac{(n_1^2 + n_2^2)^2}{4} - n_2^2 + \frac{n_1^2 - n_2^2}{\sqrt{n_1^2 + n_2^2}} \cdot \frac{\lambda}{\pi} \frac{k_s}{d}},$$

wobei n_1 der Brechungsindex des Mediums über der Schicht (Luft), n_2 der Brechungsindex des Schichtträgers (Glas), k_s die gemessene Elliptizität und d die Dicke der Schicht ist. In Tabelle 1 sind die in [1] und [6] gefundenen Werte zusammengestellt.

Tabelle 1

	Moleküllänge Å	Brechungsindex	
		kompaktes Material (20° C)	Monoschicht auf Wasser (20° C)
Myristinsäure $C_{13}H_{27}COOH$	17,5	1,490	1,359
Palmitinsäure $C_{15}H_{31}COOH$	20,0	1,496	1,390
Stearinsäure $C_{17}H_{35}COOH$	22,5	1,501	1,409
Behensäure $C_{21}H_{43}COOH$	27,5	1,510	1,426
Pentacosansäure $C_{24}H_{49}COOH$	31,3	1,512	1,429

Es wurde vermutet, daß die Erniedrigung des Brechungsindex auf einen Einfluß der Unterlage zurückzuführen ist, bzw. auf den Einschluß von Wassermolekülen zwischen den Fettsäuremolekülen der kondensierten Schicht.

Um diese Möglichkeit auszuschließen, wurden die Schichten von ihrer Wasserunterlage abgetrennt und nach einem Verfahren von BLODGETT und LANGMUIR [2] auf eine Glasunterlage aufgezogen. Eine plane Schwarzglasplatte stößt durch die kondensierte monomolekulare Fettsäureschicht auf der Wasseroberfläche (Fig. 1a) und nimmt beim Auftauchen unter bestimmten Bedingungen (Oberflächenbeschaffenheit des Glases, p_H -Wert des Wassers) die Fettsäureschicht mit (Fig. 1b). Sie befindet sich dann auf der Glasplatte im gleichen ausgerichteten

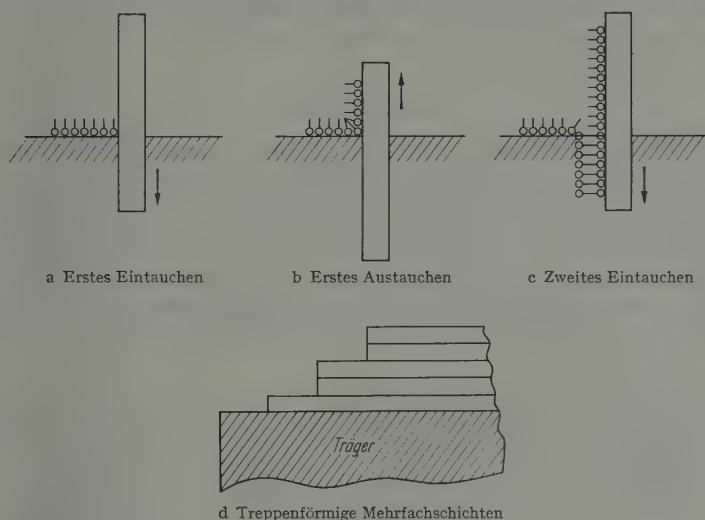


Fig. 1 a—d. Schematische Darstellung des Aufziehens der Schichten auf Glas

Zustand wie auf der Wasseroberfläche, die hydrophilen COOH -Gruppen haften an der Unterlage, die CH_2 -Ketten ragen nach außen. Im Gegensatz zu den Messungen auf Wasser [6] konnten jetzt auch mehrmolekulare Schichten erzeugt und vermessen werden. Es war zu erwarten, daß ab einer bestimmten Schichtzahl der Brechungsindex der Schicht mit dem der kompakten Substanz übereinstimmen wird. Die Mehrfachschichten wurden nach Fig. 1c durch wiederholtes Ein- und Austauchen erzeugt. Durch verschiedenes tiefes Eintauchen entstanden treppenförmige Schichten (Fig. 1d), so daß es möglich war, auf ein- und derselben Glasunterlage verschieden dicke Schichten zu vermessen.

Die Meßapparatur entsprach mit wenigen Veränderungen der in [6] beschriebenen Anordnung. Das gefilterte, parallele Lichtbündel ($\lambda = 5657 \text{ \AA}$) einer Hg-Höchstdrucklampe fiel unter dem Polarisationswinkel der Glasunterlage auf die Fettsäureschicht ein. Die in der Einfallsebene und senkrecht dazu reflektierte Intensität wurde nach FRAZER [5] durch

ein Glan-Thompson-Prisma ausgesondert und durch eine Multiplier-Anordnung gemessen. Die beschichtete Glasplatte schwamm auf einer Hg-Schicht, um eine definierte horizontale Ebene zur Einstellung des Polarisationswinkels zu erhalten. Der ganze Hg-Trog war verschiebbar, um das Licht an der jeweils zu untersuchenden Stufe der Mehrfachschicht reflektieren zu lassen. Aus dem Intensitätsverhältnis $I_{||}/I_{\perp}$ konnte die Elliptizität k und daraus nach der Theorie von DRUDE [4] der Brechungsindex n_s der Schicht berechnet werden. Die notwendigen Korrekturen sowie die Justierung und Eichung der Apparatur wurden bereits von HOFMEISTER [6] ausführlich behandelt.

Meßergebnisse

Die Elliptizitäten des reflektierten Lichts nehmen bei allen Säuren proportional zur Schichtzahl zu. Dies ist als ein Beweis der Annahme von BOUHET [3] und FRAZER [5] über die Additivität der Elliptizitäten zu werten, die auch in [6] vorausgesetzt wurde. Fig. 2 zeigt die lineare Zunahme bei Behen- und Stearinsäure. Bei Palmitinsäure und vor allem bei der noch *kürzerkettigen* Myristinsäure ergeben sich bei ein bzw. zwei Schichten Abweichungen von der Linearität.

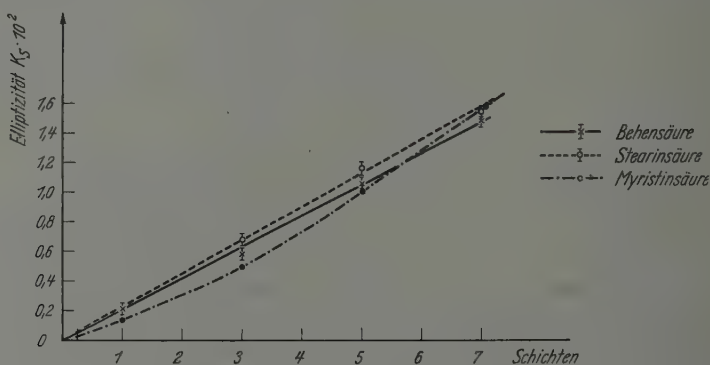


Fig. 2. Elliptizität in Abhängigkeit von der Schichtzahl

den Elliptizitäten berechneten Brechungsindizes sind in Fig. 3 in Abhängigkeit der Schichtzahl dargestellt. Bei Behen- und Stearinsäure bleibt der Brechungsindex bis zu einer einzigen Schicht herunter konstant und entspricht im Rahmen der Meßgenauigkeit (s. unten) dem Brechungsindex der kompakten Substanz. Die Palmitinsäure weist bei einer monomolekularen Schicht eine Zunahme des Brechungsindex auf, die noch kürzere Myristinsäure bereits bei einer trimolekularen Schicht. Die Zunahme ist auf einen Einfluß der Unterlage zurückzuführen ($n_{\text{Glas}} = 1,5381$), ebenso wie in [6] die Abnahme des Brechungsindex durch die

dort verwendete Unterlage ($n_{\text{Wasser}} = 1,333$) angenommen wurde. Der zunehmende Einfluß der Unterlage auf kürzerkettige Säuren ist jedoch nicht durch die geometrische Schichtdicke bedingt, denn z. B. 3 Schichten Myristinsäure ($52,5 \text{ \AA}$) sind wesentlich dicker als eine Schicht Behensäure ($27,5 \text{ \AA}$). Das unterschiedliche Verhalten der Schichten ist eine Folge ihrer Struktur, die wiederum von den Anziehungskräften ihrer CH_2 -Ketten abhängt. ADAM [1] hat bereits auf die Bildung der „expanded films“ bei kürzerkettigen Molekülen hingewiesen und die mechanischen und optischen Messungen auf Wasseroberflächen [6] zeigten

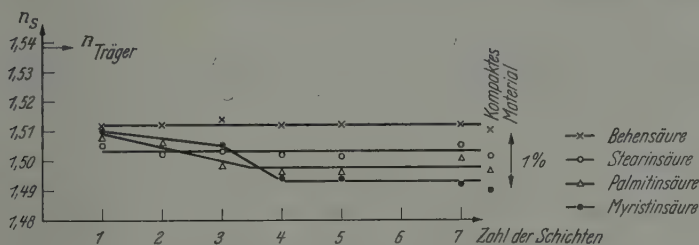


Fig. 3. Brechungsindex in Abhängigkeit von der Schichtzahl

eindeutig dieses Verhalten. Bei „expanded films“ ist der Abstand der Moleküle durch die Wärmebewegung der Ketten etwas vergrößert, da die Anziehungskräfte noch nicht ausreichen, eine vollkommen dichte Packung hervorzurufen. Die auf Glas aufgezogenen Schichten behalten den Unterschied in ihrer Packungsdichte bei und diese muß nach den vorliegenden Messungen für den Einfluß der Unterlage auf den Brechungsindex n_s maßgebend sein. Bei mehreren Moleküllagen verschwinden die Packungslücken, es liegt eine homogene Fettsäureschicht vor. Bei den auf Wasser gespreiteten Fettsäureschichten [6] ergab sich bei allen Säuren eine Erniedrigung des Brechungsindex (Tabelle 1), da hierbei auch bei langkettigen Säuren die Möglichkeit des Einschlusses von Wassermolekülen gegeben ist, worauf auch ADAM [1] schon hingewiesen hat.

Meßgenauigkeit

Die Werte für k_s (Fig. 2) wurden aus je fünf Messungen an etwa zwölf verschiedenen Schichten bzw. Schichtstellen einer bestimmten Schichtzahl gewonnen, sind also über ungefähr 60 Meßwerte gemittelt. Der mittlere Fehler des Mittelwertes für k_s beträgt $\pm 4\%$. Durch Gl. (1) geht diese Ungenauigkeit mit $\pm 0,5\%$ in den Brechungsindex n_s ein. Die Abweichungen der Meßpunkte für n_s (Fig. 3) liegen innerhalb der Meßgenauigkeit.

Zusammenfassung

1. Es wurden treppenförmige Aufbauschichten von Fettsäuren nach dem Blodgett-Langmuir-Verfahren hergestellt. Die Elliptizität des an diesen Schichten reflektierten Lichts nimmt mit der Schichtzahl zu.

2. Der Brechungsindex der Fettsäureschichten bleibt bei langkettigen Säuren (über 17 C-Atome) bis zur monomolekularen Dicke konstant und stimmt mit dem Brechungsindex des kompakten Materials überein. Bei kürzerkettigen Säuren erhöht sich der gemessene Brechungsindex, was auf einen Einfluß der Unterlage zurückzuführen ist, die sich durch eine geringere Packungsdichte der Schicht auswirken kann.

Herrn Prof. Dr. WALTHER GERLACH, in dessen Institut die Versuche ausgeführt wurden, und Herrn Prof. Dr. EDUARD RÜCHARDT danken wir herzlich für die Unterstützung und Förderung dieser Arbeit.

Literatur

[1] ADAM, N. K.: The physics and chemistry of surfaces, 3. Aufl. Oxford 1941. — [2] BLODGETT, K., and I. LANGMUIR: Phys. Rev. **51**, 964 (1937). — [3] BOUHET, M. CH.: Ann. de Phys. (10) **15**, 5 (1931). — [4] DRUDE, P.: Wied. Ann. **36**, 532 (1889). — Lehrbuch der Optik, 2. Aufl., S. 272ff. 1905. — [5] FRAZER, J. H.: Phys. Rev. **33**, 97 (1929); **34**, 644 (1929). — [6] HOFMEISTER, E.: Z. Physik **136**, 137 (1953).

Aus dem Physikalischen Institut der Justus Liebig-Universität Gießen

Einige Bemerkungen zur Frage der „Selbstaktivierung“ des ZnS

Von

E. A. SCHWAGER und A. FISCHER

(Eingegangen am 25. Juli 1957)

Die „Selbstaktivierung“ des ZnS beruht wesentlich auf einer Verschiebung des Schottky-Fehlordnungsgleichgewichts je nach Präparationsbedingungen.

Glüht man reines aktivatorfreies ZnS nach den in der Leuchtstoffherstellung üblichen Verfahren (Tiegelmethode, Glühen unter neutraler strömender oder stationärer Atmosphäre, Glühen unter Vakuum), so erhält man das bekannte blaue ZnS-Leuchten. Die Frage, wie diese Selbstaktivierung zustande kommt, wurde schon wiederholt untersucht. Ausführliche Literatur findet sich bei BUBE¹.

Allmählich hatte sich die Auffassung durchgesetzt, daß das blaue Leuchten durch Schwefelfehlstellen (Zinküberschuß) bedingt sei. Diese Ansicht wird auch jetzt noch von RIEHL² vertreten, der allerdings zusätzlichen Sauerstoffeinfluß fordert. Dies konnte von uns bis jetzt nicht bestätigt werden. Wir erhielten trotz bester Reinigung der Atmosphäre (Argon) das blaue Leuchten. Nach RIEHL entsteht beim Glühen von ZnS immer ein Schwefelunterschluß.

KRÖGER³ brachte jedoch bereits 1954 den experimentellen Beweis, daß das blaue Leuchten durch S-Überschuß bedingt wird. Mit Zinküberschuß, was ja, gleichgültig wie der Einbau in das Gitter erfolgt, einem S-Unterschluß gleichkommt, erhält man grüne Lumineszenz. Diese Ergebnisse konnten mit der von STRECK⁴ erstmals angewendeten Präparationsmethode (Glühen in evakuierten, abgeschmolzenen Quarzkolben) durch Anwendung von Schwefel bzw. Zinküberschuß erhalten werden*. Eine Bestätigung dieser Versuche liefert die Tatsache, daß auch durch Glühen unter Wasserstoff-Atmosphäre³ (S-Fehlstellenbildung) die grüne Lumineszenzbande und durch Glühen unter Cl- oder HCl-Atmosphäre^{3a} (Zn-Fehlstellenbildung) die blaue Bande entsteht.

* Im Kolben entstehen Zersetzungsdrucke bis 100 atü.

¹ BUBE, R. H.: J. Chem. Phys. **20**, 708 (1952).

² RIEHL, N.: Internat. Koll. über Halbleiter . . . Garmisch 1956.

³ KRÖGER, F. A.: Lum. Tagung Cambridge 1954. Brit. J. Appl. Phys. Suppl. **4**, 58 (1955).

^{3a} KRÖGER, F. A., u. J. E. HELLINGMAN: J. Electrochem. Soc. **93**, 156 (1948).

⁴ STRECK, E.: Z. phys. Chem. Abt. A **186**, 19 (1940).

Die Versuche von KRÖGER konnten von uns im Rahmen einer größeren Arbeit über Elektrophotolumineszenz bestätigt werden.

Es darf also als gesichert angesehen werden, daß unter den „üblichen“ Präparationsbedingungen nicht Schwefel (KP 444° C), sondern Zink (KP 906° C) bevorzugt aus ZnS abdampft. Der direkte chemische Beweis ist sehr schwierig. — Man darf nicht von der Lage der Siedepunkte ausgehen, sondern muß die Bindung im Gitter betrachten oder kann nun umgekehrt aus den genannten Experimenten auf die Bindung im Gitter zurückschließen.

Unter den üblichen Glühbedingungen stellt sich, wie allgemein bekannt ist, eine von Temperatur und Präparationsbedingungen abhängige Schottky-Fehlordnung ein, die Fehlstellen beider Art enthält. Durch entsprechende Präparationsbedingungen (s. oben) kann aber nun das Fehlordnungsgleichgewicht zugunsten der einen oder anderen Komponente verschoben werden. Man erhält im einen Fall das blaue, im anderen das grüne Lumineszenz-Zentrum. Stets aber sind auch Zentren der anderen Art vorhanden. Das läßt sich leicht zeigen: ZnS/Zn (grün) leuchtet bei tiefen Temperaturen nur noch blau, ZnS/S (blau) aber bei etwas höheren Temperaturen nur noch grün, wie das für normale Zweiband-Phosphore nach der bis jetzt üblichen Deutung an Hand des Bändermodells⁵ zu erwarten ist. Es ist also durch entsprechende Wahl der Präparationsbedingungen möglich, die Temperatur des Umschlagpunktes, bei dem das blaue Leuchten in das grüne umschlägt, zu verschieben. Unter den „üblichen“ Bedingungen liegt der Umschlagpunkt oberhalb Zimmertemperatur (etwa 50° C); wird das Schottky-Gleichgewicht zugunsten der S-Fehlstellen verschoben, so liegt er beträchtlich unter Zimmertemperatur.

Wir hoffen, daß dieser kurze Hinweis neue Anregungen für die genauere Untersuchung dieses Fragenkomplexes gibt, da die Verhältnisse bei den „bestuntersuchten“ Leuchtstoffen (ZnS) in Wahrheit noch recht ungeklärt sind.

Für die Ermöglichung dieser Arbeit sind wir Herrn Professor Dr. W. HANLE zu besonderem Dank verpflichtet. Dem Leuchtstoffwerk Heidelberg danken wir für die Überlassung von chloridfreiem ZnS. — Ebenso bewährte sich für unsere Versuche das ZnS für optische Zwecke der Firma Riedel-de Haën, für dessen Überlassung wir an dieser Stelle ebenfalls danken möchten.

⁵ RIEHL, N., u. M. SCHÖN: Z. Physik **114**, 682 (1939). — SCHÖN, M.: Z. Physik **119**, 463 (1942). — Ann. Phys. **3**, 353 (1948).

Aus dem Physikalischen Institut der Justus Liebig-Universität Gießen

Ein empfindlicher Nachweis für Blei und der Einbau von Blei in Zinksulfid

Von

E. A. SCHWAGER und A. FISCHER

(Eingegangen am 25. Juli 1957)

Blei bis zu Konzentrationen von $5 \cdot 10^{-6}$ g Pb pro ml Lösung herab läßt sich durch seine charakteristische Lumineszenz in ZnS nachweisen. Die Aktivierung erfolgt bereits ohne Glühprozeß. — Blei wirkt in ZnS-Leuchtstoffen als Flußmittel, kann in zwei verschiedenen Arten von „Leuchtzentren“ eingebaut werden und bewirkt bemerkenswerte Elektrophotolumineszenz-Eigenschaften.

1. Die „kalte Aktivierung“ mit Blei

Breitet man etwas rohes (ungeglühtes), lumineszenzreines ZnS auf einem Uhrglas aus, gibt einen Tropfen Pb-Lösung darauf und läßt eintrocknen, so unterscheidet sich diese Stelle (bei Anregung mit 3650 \AA) deutlich durch ihre orange-gelbe Lumineszenz (etwa 5800 \AA) von ihrer nicht lumineszierenden Umgebung. Auf diese Weise lassen sich noch $5 \cdot 10^{-6}$ g Pb/ml H_2O ($= 2,5 \cdot 10^{-8}$ g Atom Pb/ml) nachweisen. Höhere Temperatur begünstigt die Ausbildung der Lumineszenz-Zentren; jedoch ist keinerlei Glühprozeß erforderlich. Bei etwas höherer Pb-Konzentration (etwa 10^{-5} g Pb/ml) ist die Lumineszenz sofort ohne Trocknungsprozeß sichtbar und eignet sich dadurch, ähnlich wie der bekannte Versuch von LEVERENZ¹ mit KCl und SbCl_3 , zur Vorführung für einen kleineren Kreis. Man kann z.B. auch zeigen, wie sich auf angefeuchtetem ZnS von einem $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Kriställchen die Lumineszenz über das ZnS durch Diffusion ausbreitet. Auch metallisches Blei läßt sich damit — sogar aus Legierungen, z.B. Lötzinn — nachweisen.

Killer stören erst, wenn sie in bedeutend höherer Konzentration vorhanden sind als Pb. Andere, leicht Sulfide bildende Elemente (z.B. Cu, Ag) stören dann, wenn sie in so hohen Konzentrationen vorhanden sind, daß ihre Sulfide Oberflächenschichten bilden, die durch ihre Absorption die Anregung der Pb-Lumineszenz verhindern. In der Regel kann man aber so weit verdünnen, daß andere Substanzen nicht mehr stören, während Pb immer noch nachweisbar ist. Eine Voraussetzung

¹ LEVERENZ, H.W.: Intr. to Lum. of Solids, S. 64. New York: Wiley & Sons 1948.

muß jedoch erfüllt sein: Das ZnS muß S-Fehlstellen enthalten. Bei rohem chemisch gefällten ZnS ist diese Bedingung erfüllt.

Da man für diesen empfindlichen Nachweis nur einen Tropfen der Pb-Lösung benötigt, kann man auf diese Weise etwa $5 \cdot 10^{11}$ Atome Pb nachweisen. Gegenüber radioaktiven Nachweismethoden ist das eine sehr hohe Konzentration. Jedoch liegt der Vorteil in der Einfachheit (man braucht nichts als etwas ZnS und eine UV-Quelle) und Ungefährlichkeit. Da man z.B. für die Präparation von ZnS/Pb-Leuchtstoffen sehr hohe Blei-Konzentrationen zugeben muß (mehr als 10^{-2} mol/mol), weil in der Regel nur der 10^3 . Teil davon eingebaut wird, müßte man für radioaktive Indizierung zum Zwecke des Nachweises von eingebautem Blei gefährlich hohe Aktivitäten zugeben. Demgegenüber erweist sich gerade in diesem Fall der empfindliche und ungefährliche Nachweis des Bleis in ZnS/Pb-Leuchtstoffen durch „kalte Aktivierung“ als sehr elegant.

2. Der Einbau von Blei in ZnS

ZnS/Pb-Leuchtstoffe wurden im Handbuch der Experimentalphysik² und dann von vielen anderen Autoren³⁻⁹ beschrieben. Es werden zwei Emissionsbanden des Pb gefunden: eine grüne Bande bei 5000 Å und eine gelbe bei 5800 Å. — Aber vielfach wurde der Einbau von Pb in das ZnS-Gitter bestritten. Die Wirkung des Pb wird von den meisten dieser Autoren nur als Schmelzmittel oder desulfurierendes Agens angesehen^{5, 6, 7, 11, 12}. RIEHL¹⁰ führte Versuche mit radioaktivem Thorium durch und erhielt weder lumineszenzfähiges ZnS, noch konnte er Pb im ZnS nachweisen. Er erklärte seine Versuchsergebnisse durch die von TIEDE, WEISS¹³ vertretene Ansicht, daß Atome mit großem Atomradius nicht in das ZnS-Gitter eingebaut werden.

Die Präparationsbedingungen und Eigenschaften der Leuchtstoffe lassen gewisse Schlüsse über den Einbau von Pb in das Grundgitter zu. Seit den Arbeiten von FONDA⁹ und besonders von SMIT und KRÖGER³

² Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 23/I, S. 379. Leipzig 1928.

³ SMIT, N.W., u. F.A. KRÖGER: J. Opt. Soc. Amer. **39**, 661 (1949).

⁴ SMIT, N.W., u. F.A. KRÖGER: Phil. Res. Rep. **6**, 79 (1951).

⁵ WAYMOUTH, J.F., W. JEROME u. W.C. GUNGLE: Sylv. Techn. **5**, 54 (1952).

⁶ WAYMOUTH, J.F.: J. Electrochem. Soc. **100**, 81 (1953).

⁷ PAYNE, E.C., E.L. MAGER u. E.F. LOWRY: PA 563095 (1950).

⁸ O'BRIEN, BRIAN: J. Opt. Soc. Amer. **36**, 369 (1946). — URBACH, F., H. HEMMENDINGER u. D. PEARLMAN: J. Opt. Soc. Amer. **36**, 372 (1946).

⁹ FONDA, G.R.: J. Opt. Soc. Amer. **36**, 352 (1946).

¹⁰ RIEHL, N.: Ann. Phys. (5) **29**, 636 (1937).

¹¹ ZALM, P.: Phil. Res. Rep. **11**, 353 (1956).

¹² KRÖGER, F.A.: Ergebn. exakt. Naturw. **29**, 61 (1956).

¹³ TIEDE, E., u. E. WEISS: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 364 (1932).

könnte es eigentlich als sicher gelten, daß Blei in das Gitter des ZnS eingebaut wird. Trotzdem herrscht noch keine Einmütigkeit darüber. Wegen der prinzipiellen Wichtigkeit dieser Frage haben wir erneut Versuche in dieser Richtung aufgenommen.

Mit der oben (Abschn. 1) beschriebenen Nachweismethode konnten wir zeigen, daß ZnS/Pb-Leuchtstoffe wirklich Blei enthalten. Zu diesem Zweck wurden von ZnS/Pb, das kein überschüssiges PbS enthielt, die Randschichten mit konz. HCl auf der Filternutsche abgelöst und mit HNO_3 und Wasser nachgewaschen. Die so von eventuell nur oberflächlich adsorbiertem PbS befreiten Kristalle wurden in HCl gelöst, HCl abgedampft und der Rückstand mit H_2O wieder aufgelöst. Es zeigte sich eindeutig die charakteristische Pb-Lumineszenz mit unaktiviertem ZnS.

Zwar war bekannt, daß (besonders in Gegenwart von Chloriden) bis zu 80% des zugegebenen Pb abdampften⁹, aber über die wirklich eingebaute Menge konnten noch keine Aussagen gemacht werden. Radioaktive Indizierung mit Ra D + E zeigte, daß Blei in ZnS nur in der üblichen Aktivatorkonzentration (um 10^{-5} g Atom/mol) eingebaut wird.

3. Die Schmelzmittelwirkung von PbS

Verwendet man chloridfreies ZnS (wir verwendeten ZnS, das aus ZnSO_4 gefällt wurde) und gibt kein Flußmittel, insbesondere kein NaCl zu, so verdampft bei weitem nicht so viel Pb, als man bis jetzt gemeinhin angenommen hat. Die auftretende ausgezeichnete Schmelzmittelwirkung beruht wesentlich auf der Bildung von PbS und der Eigenschaft des PbS (Schmp. 1114°C) mit dem ZnS ein Eutektikum zu bilden (binäres Gemisch mit 17,6 Mol-% ZnS, Schmp. 1044°C ^{14, 15}). Das eutektische Gemisch bleibt, sofern es nicht wegsublimiert, als schwarzes kristallines Material in den unteren Schichten der Schmelztiegel zurück (im Mikroskop deutlich erkennbar; zum Teil regelmäßig kubisch kristallisiert). Die oberen Teile des Materials sind auch bei größtem Pb-Überschuß homogen durchaktiviert und gut kristallin. Die Bildung des PbS erfolgt auf Kosten des Schwefels aus dem ZnS-Gitter. Diese so erzeugten Fehlstellen sind für das Zustandekommen der grünen Pb-Emissionsbande wesentlich. Außerdem darf man ihnen auch einen großen Teil der Fähigkeit des Pb, die Kristallisation zu begünstigen, zuschreiben, da ja eine Substanz um so niedriger schmilzt, je höher der Fehlorderungsgrad des Gitters ist. Eine Bestätigung dieser Annahme liefert auch die Tatsache, daß das gelb lumineszierende ZnS/Pb, für das keine S-Fehlstellen verantwortlich sind (vgl. Abschn. 4), nur geringe Kristallisation zeigt.

¹⁴ Landolt-Börnstein, 6. Aufl., Bd. II/3.

¹⁵ FRIEDRICH, K.: Metall 5, 114 (1908).

Die Aktivierung von ZnS mit Blei kann sogar aus der Dampfphase erfolgen. Das läßt sich zeigen, indem man ZnS und Pb (Pb-Salz, PbS, Pb-Metall) in getrennten Quarzschiffchen in den Reaktionsraum bringt und unter den üblichen Bedingungen glüht. Die Aktivierung erfolgt (zumindest in den oberen, an die Dampfphase grenzenden Schichten) homogen und optimal, nur abhängig von der S-Fehlstellenbildung und der Pb-Konzentration im Reaktionsraum, also letztlich nur abhängig von der Glühtemperatur.

4. Die beiden Emissionsbanden des Pb in ZnS

Glüht man Zinksulfid, das mit Blei dotiert ist, so erhält man unter normalen Glühbedingungen (Glühen in Tiegeln¹⁶, Glühen unter neutraler, strömender oder quasistationärer Atmosphäre^{17, 18} und Glühen unter Vakuum¹⁹) immer die grüne Emissionsbande. Auch beim Glühen in abgepumpten und abgeschmolzenen Quarzkolben^{20, 3} erhält man normalerweise die grüne Emissionsbande. Chloridzusatz ist dabei nicht erforderlich. Man erhält auch mit vollkommen chloridfreien Materialien gute ZnS/Pb-Leuchtstoffe. Auf Grund unserer Versuche kamen wir zu der Arbeitshypothese, daß für den Einbau des Pb als grüne Leuchtzentren Schwefelfehlstellen erforderlich sind. Zum Teil schafft sich das Blei diese Leerstellen selbst. Da man nach neueren Versuchen^{21, 22} nicht mehr annehmen kann, daß unter den genannten Glühbedingungen überschüssige S-Leerstellen entstehen, hat man sich den Mechanismus wie folgt vorzustellen: Beim Glühen entsteht eine beträchtliche Schottky-Fehlordnung mit Fehlstellen beider Art (Zn und S) und zwar erstere im Überschuß²¹. Das Blei wird auf den leeren Zn-Plätzen neben S-Leerstellen aus Gründen der Volumenkompensation eingebaut.

Unter besonderen Präparationsbedingungen erhält man die gelbe Emissionsbande des Pb: Sie entsteht, wenn soviel S-Überschuß vorhanden ist, daß nahezu keine S-Leerstellen entstehen können. Diese Bedingung war bei KRÖGER³ erfüllt, jedoch wird diese Tatsache anscheinend übersehen. TOMASCHEK^{2, 16} hatte in seinen offenbar gut abgedichteten Tiegeln ebenfalls Schwefelüberschuß. KRÖGER³ führt das Pb zuerst in PbS über, im abgeschmolzenen Quarzkolben hat er deshalb

¹⁶ TOMASCHEK, R.: Ann. Phys. **65**, 189 (1921).

¹⁷ FROELICH, H.C.: J. Electrochem. Soc. **100**, 280 (1953).

¹⁸ KRÖGER, F.A., J.E. HELLINGMAN u. N.W. SMIT: Physica, Haag **15**, 990 (1949).

¹⁹ BLOEM, J., u. F.A. KRÖGER: Z. phys. Chem. **7**, 16 (1956).

²⁰ STRECK, E.: Z. phys. Chem., Abt. A **186**, 19 (1940).

²¹ KRÖGER, F.A.: Lum. Tagung Cambridge 1954. Brit. J. Appl. Phys. Suppl. **4**, 58 (1955).

²² SCHWAGER, E.A., u. A. FISCHER: Z. Physik **149**, 345 (1957).

zumindest soviel Schwefel, daß im ZnS keine Fehlstellen durch Bildung von PbS entstehen. Mit metallischem Blei bekommt auch KRÖGER die grüne Emissionsbande. — Die gelbe Bande erhält man also am besten durch Präparation in abgeschmolzenen Quarzgefäßen, da man andernfalls nur sehr schwer einen Schwefelüberschuß aufrechterhalten kann. Leicht gelingt dies unter H_2S -Atmosphäre. In diesem Fall kann man die grüne Bande vollständig zurückdrängen. Mit KRÖGER³ nehmen wir an, daß es sich in diesem Fall um Mischkristallbildung ZnS—PbS handelt.

5. Elektrophotolumineszenz und Tieftemperaturlumineszenz

Die bleiaktivierten Leuchtstoffe, die durch FONDA^{8,9} wegen ihrer guten UR-Stimulierbarkeit bekannt wurden, vereinigen in sich auch viele Elektrophotolumineszenz-Eigenschaften (EPL), die wir am hiesigen Institut untersuchten²³. Allerdings fanden wir diese EPL-Eigenschaften nur bei der grünen Emissionsbande. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die Wirkung von Killern auf die EPL²³. Als besonders wirksam erwies sich Co, das sowohl die im ZnS/Pb vorhandene kräftige Wirkung der elektrischen Felder (Modulierung der Lumineszenz durch Wechselfelder, elektrische Ausleuchtung), als auch die Wirkung von UR (besonders UR-Ausleuchtung) herabsetzt. In bezug auf die Photolumineszenz wirken Killer, sowohl in einfach, als auch in mehrfach aktivierten ZnS-Leuchtstoffen auf Pb weniger, als auf die anderen Aktivatoren. Über weitere Untersuchungen soll später berichtet werden.

Die gelbe Emissionsbande des Pb ist in anderer Hinsicht interessant: Bei tiefen Temperaturen verschiebt sie sich nach rot³. Die Abklingzeit des roten Leuchtens ist kürzer als die des gelben. Dieser Farbumschlag zeigt gerade das entgegengesetzte Verhalten, wie nach dem üblichen Bändermodell für einen Zweibandenphosphor zu erwarten ist^{24, 25, 26}. Es handelt sich jedoch nicht um einen Zweibandenphosphor im eigentlichen Sinn. Ob es sich bei der gelben und roten Emissionsbande, ähnlich wie bei ZnS/Mn, um einen Übergang innerhalb mehrerer Terme des Blei-Ions handelt, was wir auf Grund unserer experimentellen Ergebnisse für sehr wahrscheinlich halten, oder ob es sich um Übergänge zu zwei verschiedenen Aktivatortermen handelt, von denen der rote bei höherer Temperatur gequenchet ist, muß durch weitere Experimente entschieden werden. Die grüne Bande ändert sich bei tiefen Temperaturen nicht.

²³ SCHWAGER, E. A.: Diplomarbeit, Gießen 1957.

²⁴ RIEHL, N., u. M. SCHÖN: Z. Physik **114**, 682 (1939).

²⁵ SCHÖN, M.: Z. Physik **119**, 463 (1942).

²⁶ SCHÖN, M.: Ann. Phys. **3**, 353 (1948).

Auf Grund der beiden Arbeitshypothesen ergeben sich neue Fragestellungen für weitere Untersuchungen. Bis jetzt wurde ein derartiges Verhalten nur an ZnS/Pb gefunden*. Auch aus diesem Grunde halten wir weitere Untersuchungen an diesen Leuchtstoffen für sehr wertvoll.

Herrn Professor Dr. W. HANLE danken wir für die Ermöglichung dieser Arbeiten, die im Rahmen unserer Untersuchungen über EPL. erfolgten, sowie für sein stetes Interesse, seine Unterstützung in jeder Hinsicht und die kritische Durchsicht des Manuskriptes. Herrn Dr. A. SCHMILLEN danken wir für wertvolle Diskussionen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre finanzielle Unterstützung und die Gewährung eines Stipendiums. Dem Leuchtstoffwerk Heidelberg und der Firma Riedel-de Haën danken wir für die Überlassung von hochgereinigtem ZnCl_2 -freien ZnS.

* *Anmerkung bei der Korrektur:* Nach GOBRECHT u. Mitarb.: Z. Physik **132**, 111 (1952); **139**, 309 (1954), zeigen auch Alkalipolysulfide eine Rotverschiebung der Lumineszenz bei tiefen Temperaturen. Wie wir inzwischen fanden, zeigt das oben genannte KCl-SbCl_3 ebenfalls diese Rotverschiebung.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

Über Veränderungen des Aufbaus organischer Folien durch Elektronenbestrahlung*

Von

ANDREAS BROCKES

Mit 12 Figuren im Text

(Eingegangen am 6. Juli 1957)

In einer Vakuumapparatur wurden Polystyrol- und Nitrozellulosefolien von etwa 1 cm^2 Fläche und etwa $10\text{ }\mu$ Dicke mit 70 keV -Elektronen, unter Vermeidung merklicher Erwärmung, mit Ladungsdichten bis zu einigen Asec/cm^2 bestrahlt. Als Funktion der Bestrahlungsdosis wurden die Absorptionsspektren bei Wellenlängen von $0,2$ bis $15\text{ }\mu$ aufgenommen, die Massendicke und die elektrische Leitfähigkeit gemessen. Aus dem Verhalten dieser Parameter werden Schlüsse auf die Veränderungen des Aufbaus dieser Folien durch verschieden hohe Ladungsdichten gezogen.

Problemstellung

Die Veränderung des Aufbaus organischer Stoffe durch ionisierende Strahlung, insbesondere durch Elektronen, ist für die Beurteilung elektronenmikroskopischer Untersuchungen seit langem [1] von Wichtigkeit. In den letzten Jahren hat dieses Gebiet durch die systematische Veränderung von Kunststoffen [2] durch Elektronenbestrahlung, die Konservierung von Lebensmitteln und die sich schnell entwickelnde Kernreakorteknik an Bedeutung gewonnen. Während in den zahlreichen Arbeiten der letzten Jahre die benutzte Dosis im allgemeinen unter 10^4 Wsec/g liegt, sollen in dieser Arbeit, entsprechend den im Elektronenmikroskop vorliegenden Bedingungen, die Veränderungen organischer Folien nach Elektronenbestrahlung mit 10^4 bis 10^7 Wsec/g untersucht werden. Um Schlüsse auf die Änderung des Aufbaus dieser Folien ziehen zu können, werden nach Bestrahlung mit verschiedenen Ladungsdichten die Absorptionsspektren im ultravioletten, sichtbaren und ultraroten Gebiet aufgenommen, sowie die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit und der Massendicke verfolgt. Als Folienmaterial wurden Polystyrol als verhältnismäßig strahlenresistente und Nitrozellulose als leicht abbaufähige Substanz gewählt.

* Auszug aus einer Darmstädter Dissertation, D 17.

Bestrahlungstechnik

Lösungen von Polystyrol in Benzol und von Nitrozellulose in Amyl-azetat wurden in bekannter Weise auf einer Wasseroberfläche eingetrocknet und die so entstandenen Folien freitragend auf geeigneten Trägern aufgespannt, getrocknet und dann in einer Vakuumapparatur [3] bei etwa 10^{-4} Torr mit 70 keV-Elektronen bestrahlt. Damit die Folien über ihre ganze Dicke mit der gleichen Dosis bestrahlt werden, wurde die Dicke mit etwa $10\ \mu$ erheblich kleiner als die Reichweite [4] der Elektronen (etwa $50\ \mu$) in diesen Folien gewählt. Bei einer bestrahlten Fläche von etwa $1\ \text{cm}^2$ hat man also bei Zugrundelegung einer Dichte von $\varrho = 1,5\ \text{g/cm}^3$ jeweils rund 1,5 mg bestrahlter Substanz zur Verfügung, an der alle weiteren Untersuchungen durchgeführt werden müssen. Der Nachteil geringer Substanzmengen wurde in Kauf genommen, da gerade der große Wirkungsquerschnitt der benutzten Elektronen die Einstrahlung hoher Ladungsdichten in nicht zu langen Zeiten erlaubte. Die Ladungsdichten konnten nicht ohne weiteres auf Kosten der Stromdichte erhöht werden, da damit eine merkliche Erwärmung der Folie während der Bestrahlung erfolgen würde. Spätere Meßergebnisse und die Berechnung [5] der Folientemperatur für verschiedene Stromdichten zeigen, daß eine Stromdichte von $i = 5 \cdot 10^{-6}\ \text{A/cm}^2$ mit Sicherheit noch keine schädliche Erwärmung der Folie verursacht. Der überwiegende Teil der Untersuchungen wurde daher mit dieser Stromdichte durchgeführt. Trifft man besondere Kühlmaßnahmen, so können bei guter Wärmeableitung auch noch Stromdichten bis zu $5 \cdot 10^{-5}\ \text{A/cm}^2$ zugelassen werden, ohne eine störende Erwärmung der Folie befürchten zu müssen.

Da in einer Reihe von Arbeiten als Maß für die Bestrahlungsdosis häufig die pro Gramm Substanz absorbierte Strahlungsenergie in „rep“* benutzt wird, soll hier die Umrechnung von Ladungsdichten in Dosiswerte angedeutet werden: Nach einer von BETHE [6] abgeleiteten, später noch etwas abgeänderten Formel [7] ist die von 70 keV-Elektronen an die Folie pro cm^2 abgegebene Energie (Energiedichte)

$$W = 4,9 \cdot 10^6 \frac{\text{Volt}}{\text{g/cm}^2} \varrho \cdot d \cdot i \cdot t,$$

mit ϱ als Dichte, d als Dicke der Folie, (ϱd als Massendicke), i der Stromdichte und t der Bestrahlungszeit. Einer Ladungsdichte von $1\ \text{Asec/cm}^2$ entspricht somit eine Dosis

$$D = \frac{W}{\varrho \cdot d} = 4,9 \cdot 10^6 \frac{\text{Wsec}}{\text{g}} \approx 6 \cdot 10^{11} \text{ rep.}$$

* 1 rep gleich ein „röntgen-equivalent-physical“ ist die Strahlendosis, die in der betrachteten Substanz eine ebenso große Energieabsorption erzeugt wie 1 r Photonenstrahlung in Luft unter Normalbedingungen: $83,8 \cdot 10^{-7}\ \text{Wsec/g}$.

Zur Orientierung sei daran erinnert, daß zum Scharfstellen und Belichten einer üblichen elektronenmikroskopischen Aufnahme das Objekt im allgemeinen mit 10^{-1} Asec/cm² beaufschlagt wird, was bei organischen Folien einer Dosis von rund $6 \cdot 10^{10}$ rep entspricht.

Untersuchungsmethoden

Zur Aufnahme der Absorptionsspektren im Wellenlängengebiet von 0,2 bis $0,9 \mu$ dient ein Unicam Spektralphotometer, im Bereich 1 bis 15μ ein Ultrarotspektrograph von Leitz*. Bei der Beurteilung der Absorptionsspektren ist zu beachten, daß in die gemessene Durchlässigkeit in jedem Falle außer der Absorption auch Reflexion und Streuung eingehen: Im Gegensatz zu unbestrahlten Folien setzt nach längerer Bestrahlung eine merkliche Streuung der Folien ein. Da die Schichtdicken in der Größenordnung der Wellenlänge liegen, treten ferner bei hinreichend gleichmäßiger Foliendicke Interferenzen auf, die in bekannter Weise die optische Schichtdicke der Folien zu messen gestatten. Auf diese Weise kann bei Nitrozellulose die Änderung der optischen Dicke durch Elektronenbestrahlung verfolgt werden.

Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit werden die frischen Folien direkt nach der Herstellung von der Wasseroberfläche auf einem massiven Messingträger aufgefangen. Nach dem Trocknen haftet die Folie mit ihrer ganzen Fläche fest auf dem Metall. Während der Elektronenbestrahlung befindet sich der Messingträger in gutem Wärmekontakt mit dem wassergekühlten Objekthalter der Apparatur, so daß in diesem Fall ausnahmsweise mit Stromdichten bis zu $5 \cdot 10^{-5}$ A/cm² gearbeitet werden kann, ohne die Folien merklich zu erwärmen. Als Kontakte werden nach jeder Bestrahlung kreisrunde Silberelektroden von 1 mm Durchmesser aufgedampft und zwischen diesen und der Messingunterlage der Widerstand gemessen.

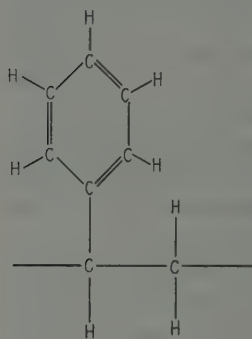
Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen [3] mehr qualitativer Art wird in dieser Arbeit nicht aus der Änderung des Elektronenstreuvermögens auf die Massenänderung geschlossen, sondern die Masse der Folie nach verschiedenen Bestrahlungsdosen jeweils unmittelbar durch Wägung bestimmt. Als Foliengalter werden 1 mm breite Kupferringe von 13 mm Innendurchmesser und 0,1 mm Dicke (etwa 40 mg Masse) benutzt. Auf diese Träger werden die Folien von der Wasseroberfläche aufgefischt. Die getrocknete Folie klebt auf dem Ring fest und spannt sich faltenfrei. Zur Wägung dient eine Mikrowaage der Firma Sartorius (Göttingen), die die Masse der Träger mit Folie auf $\pm 10^{-6}$ g genau zu wägen gestattet. Das Verhältnis der Masse der bestrahlten zu der

* Herrn Prof. Dr. K. H. HELLWEGE möchte ich für die großzügige Bereitstellung des Spektrographen besonders danken.

unbestrahlten Folie (m/m_0) kann auf diese Weise auf 5 % genau bestimmt werden. Systematische Fehler des Verfahrens werden durch zahlreiche Kontrollmessungen ausgeschlossen.

Meßergebnisse und Diskussion

a) *Polystyrol*. Das Einzelglied der hochpolymeren Molekülkette des Polystyrols hat die in Fig. 1 wiedergegebene Struktur. Das Ultrarotspektrum einer dünnen Polystyrolfolie zeigt Fig. 2, die oben die Zuordnung [8] der wichtigsten Banden zu bestimmten chemischen Gruppen enthält. Unter dem Ultrarotspektrum der unbestrahlten Folie sind die Spektren der mit $5 \cdot 10^{-6}$ A/cm² bestrahlten Folie nach verschiedenen Zeiten eingetragen.



Polystyrol

Fig. 1. Strukturformel eines Einzelgliedes aus der Polystyrolkette

In der unbestrahlten Folie fehlen Molekülgruppen mit Sauerstoff, da Polystyrol keinen Sauerstoff enthält. Wenn trotzdem nach Bestrahlung mit Elektronen im Ultrarotspektrum bei 2,9 und 5,9 μ Banden entstehen, die OH- und C=O-Gruppen zuzuordnen sind, so folgt daraus eine Oxydation der Folie gegenüber dem unbestrahlten Zustand. Ob diese Oxydation bereits während der Elektronenbestrahlung durch adsorbierten oder im Restgas bei einem Vakuum von 10^{-4} Torr noch vorhandenen Sauerstoff erfolgt, oder ob sie erst nach Schluß der Be-

strahlung beim Liegen an Zimmerluft einsetzt, kann nicht sicher entschieden werden, da die Folie zur Aufnahme des Ultrarotspektrums aus der Vakuumapparatur wieder herausgenommen werden muß. Es ist aber anzunehmen, daß eine nachträgliche Oxydation langlebiger, durch die Bestrahlung entstandener freier Radikale beim Liegen an Luft zumindest wesentlich beteiligt ist, wofür auch ähnliche Erscheinungen bei Glimmentladungs-Polymerisaten [9] sprechen: Die auf der Anode einer in Benzoldampf brennenden Glimmentladung gebildeten Schichten zeigen nämlich ebenfalls beim Liegen während mehrerer Tage und Wochen an Luft ein ähnlich starkes Anwachsen der OH- und C=O-Banden [10] in ihrem Ultrarotspektrum.

Mit steigender Bestrahlung nimmt die Absorption fast aller Banden ab; nur die Absorption der Bande bei 6,2 μ ist leicht angewachsen. Aus der Abnahme der Absorption bei 3,4 und 6,9 μ folgt z.B. die Verminderung der Anzahl der CH- und CH₂-Gruppen der gesättigten Molekülteile, aus der Absorptionsabnahme bei 3,3 μ der Rückgang der Zahl der aromatischen CH-Bindungen. Die Verringerung der Zahl der

CH-Bindungen kann auf zweierlei Weise erfolgen: entweder verlassen ganze Atomgruppen den Molekülverband, oder es werden nur einzelne Wasserstoffatome herausgeschlagen. Eine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten kann durch die Messung der Massenänderung der Folie bei

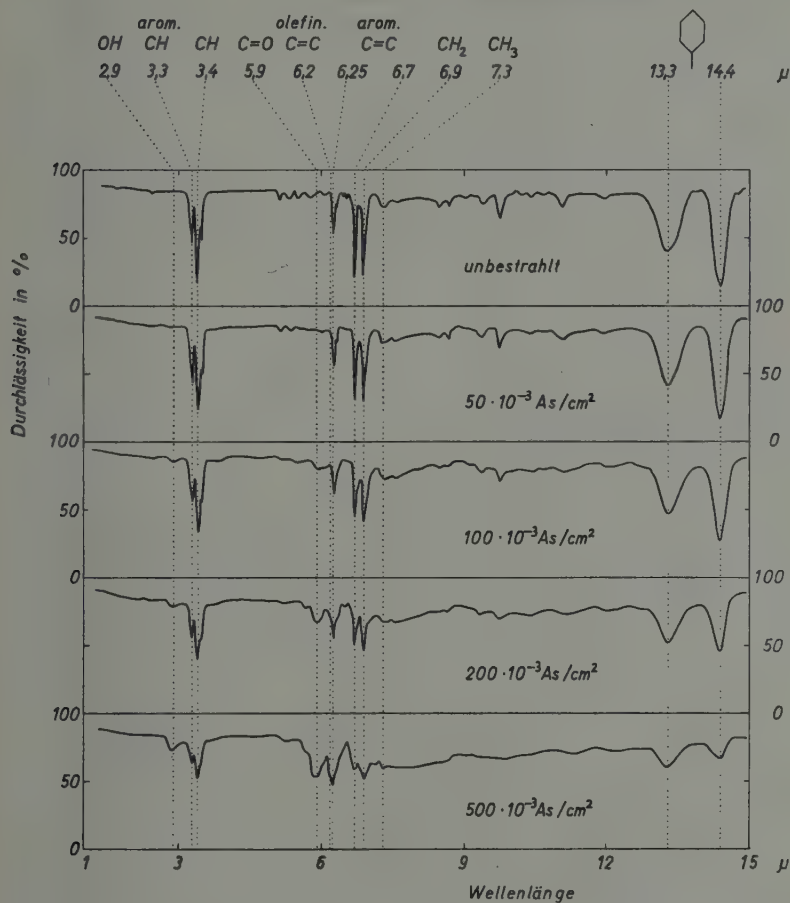


Fig. 2. Ultrarotspektren von Polystyrol nach Bestrahlung mit verschiedenen Ladungsdichten. Dicke der unbestrahlten Folie 9,5 μ .

Elektronenbestrahlung herbeigeführt werden, da ein Verlust von Wasserstoff allein wegen des geringen Wasserstoffanteils an der Masse des Polystyrols (8%) kaum merklich wäre, während ein Abbau von Teilen des Kohlenstoffgerüsts mit einer gut meßbaren Verminderung der Masse verknüpft wäre. Da die Wägung der Folien vor und nach der Bestrahlung mit Elektronen keinen über 5% hinausgehenden Masse-

verlust* (einige Meßpunkte sind zum Vergleich mit Zaponlack in Fig. 8 eingetragen) bei Bestrahlung bis zu $150 \cdot 10^{-3}$ Asec/cm² ergibt, muß man schließen, daß im wesentlichen nur einzelne Wasserstoffatome die Substanz bei Bestrahlung verlassen.

Auch die geringe Abnahme der Absorption der CH₃-Gruppen bei 7,3 μ weist in die gleiche Richtung: Würden nämlich Molekülstücke aus mittleren Teilen der Hauptkette bei der Bestrahlung die Substanz verlassen, so wäre damit zwangsläufig die Bildung neuer Kettenenden verbunden, z.B. durch Entstehung neuer CH₃-Gruppen; die Absorption bei 7,3 μ müßte also zunehmen. Da sie im Gegenteil abnimmt, wird auch hieraus das Entweichen einzelner Wasserstoffatome wahrscheinlicher als das Herausschlagen ganzer CH-Gruppen. Auch bei Bestrahlung von Polystyrol im Reaktor erfolgt kein Aufbrechen der Molekülketten in kürzere Bruchstücke, wie CHARLESBY [12] aus Löslichkeitsuntersuchungen schließt.

Das Herausschlagen einzelner Wasserstoffatome bei der Bestrahlung muß entweder mit der Bildung von Vernetzungen der Moleküle untereinander oder mit dem Entstehen von C=C-Bindungen oder auch freien Radikalen verknüpft sein. Vernetzungen werden sich sehr empfindlich auf die Löslichkeit des Polystyrols auswirken. Auch wenn im Mittel nur eine Vernetzung je Molekülkette noch nicht jegliches Eindringen von Lösungsmittel zwischen die Polystyrolmoleküle verhindern kann, so bewirkt sie doch schon einen gewissen Zusammenhalt der Molekülketten miteinander; das Polystyrol wird zwar noch quellen, sich aber nicht mehr völlig lösen. In einer früheren Arbeit [3] konnten wir nachweisen, daß Polystyrol-Latex in elektronenmikroskopischen Präparaten schon nach Einstrahlung von $3,5 \cdot 10^{-4}$ Asec/cm² nicht mehr völlig löslich ist. Die dortige Abbildungsfolge legt aber nahe, daß bereits nach Bestrahlung mit etwas geringerer Ladungsdichte schon keine völlige Lösung der Substanz mehr stattfindet und folglich schon mindestens eine Vernetzung je Molekülkette besteht. Aus Löslichkeitsuntersuchungen an Polystyrol, das im Reaktor energiereicher Strahlung ausgesetzt war, findet CHARLESBY [12], daß nach einer Dosis von $5 \cdot 10^7$ rep ($4,5 \cdot 10^2$ Wsec/g) die Substanz nicht mehr völlig löslich ist. Diese Dosis würde bei uns nach $8 \cdot 10^{-5}$ Asec/cm² erreicht werden, liegt also trotz der völlig verschiedenen Bestrahlungs- und Untersuchungsbedingungen und der Ungenauigkeit der Dosisangaben in der gleichen Größenordnung wie bei uns. Auch die mit steigender Bestrahlung von uns nach-

* Eine Verfälschung dieser Ergebnisse durch das Aufwachsen von Kohlenwasserstoffschichten während der Bestrahlung („Objektverschmutzung“) ist nicht merklich, denn die Aufwachsgeschwindigkeit solcher Schichten in den üblichen Vakuumapparaturen beträgt nur etwa 15 Å/Asec/cm² [11]; selbst nach 1 Asec/cm² ist das immer noch weniger als 1 Promille der Foliendicke.

gewiesene zunehmende Temperaturbeständigkeit von Polystyrol-Latex folgt ganz zwangsläufig aus der immer stärker werdenden Vernetzung der Moleküle, die im vernetzten Zustand bei einer Vakuumtemperung keine Kohlenwasserstoffatome mehr abspalten können.

Auch zwischen unseren Ultrarotergebnissen und den Messungen von CHARLESBY herrscht gute Übereinstimmung: Nach CHARLESBY entsteht durch Einstrahlung von $5 \cdot 10^7$ rep gerade eine Vernetzung je 1500 bis 2000 monomere Styroleinheiten (Fig. 1) in der Kette des Polystyrolmoleküls. Da bei jeder Vernetzung in jedem der beiden beteiligten Moleküle ein Wasserstoffatom frei wird, ist also nach $5 \cdot 10^7$ rep ($4,5 \cdot 10^2$ Wsec/g) eines von $2000 \times 8 = 16000$ Wasserstoffatomen abgetrennt, d.h. rund $6 \cdot 10^{-3}\%$. Nach $2,5 \cdot 10^6$ Wsec/g ($0,5$ Asec/cm²) wären dann etwa 33% des anfänglich vorhandenen Wasserstoffs abgebaut, während die Auswertung der Ultrarotspektren nach dieser Dosis einen Wasserstoffverlust von rund 50% ergibt, und zwar sowohl an der Hauptkette wie an den Benzolringen, denn die CH-Banden beider Molekülteile nehmen etwa gleich schnell ab. Wenn man die Ungenauigkeit der absoluten Dosisangaben berücksichtigt, kann man mit der Übereinstimmung beider Ergebnisse recht zufrieden sein, auch wenn ein Teil des Wasserstoffverlustes nicht mit Vernetzungen verknüpft sein sollte.

In gewissem Umfang werden beim Herausschlagen von Wasserstoffatomen neben Vernetzungen auch olefinische C=C-Bindungen in der Hauptkette des Moleküls entstehen, denn die zugehörige Absorption bei ungefähr $6,2 \mu$ wächst bei Bestrahlung mit mehr als $200 \cdot 10^{-3}$ Asec/cm² merklich an. Wenn auch durch den Einfluß einer Reihe von Parametern diese Schlußweise nicht zwingend ist, so kann aber aus der Lage der Absorptionskante im sichtbaren Spektralbereich die Entstehung neuer C=C-Bindungen nachgewiesen werden.

Diese Absorptionskante liegt bei den einfachsten aliphatischen und aromatischen Substanzen im Ultraviolett, da die niedrigste Anregungsenergie dieser Moleküle relativ groß ist. Sie wird nach Rechnungen von HÜCKEL [13] um so mehr verkleinert, je mehr konjugierte C=C-Bindungen zusammentreten, sei es in Form von Ketten C_nH_{n+2} oder von konjugierten Ringsystemen. Dieser verringerten Anregungsenergie entspricht eine Verschiebung der Absorptionskante zu längeren Wellen bis weit in den sichtbaren Spektralbereich hinein, z.B. bei sechs konjugierten Doppelbindungen bis zu $\lambda = 6000 \text{ Å}$ [14], erkenntlich an der Färbung der entsprechenden Verbindungen. Auch unsere Polystyrolfolien färben sich bei Bestrahlung allmählich gelb, Fig. 3 zeigt die zugehörige Verschiebung der Absorptionskante zu längeren Wellen. Daß die Gelbfärbung von bestrahlten Hochpolymeren tatsächlich durch konjugierte C=C-Bindungen und nicht durch Farbzentren und ähnliche

Störstellen verursacht wird, wies CHARLESBY [15] durch ihr Auftreten auch in flüssigen bestrahlten Hochpolymeren nach.

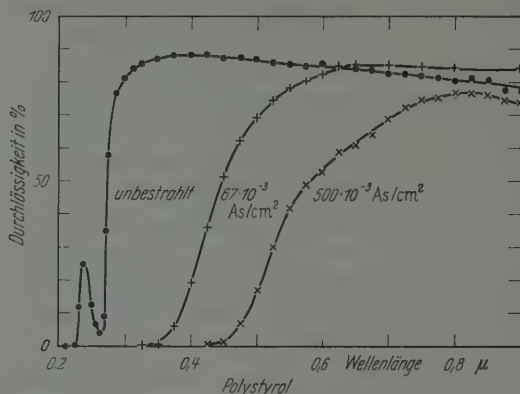


Fig. 3. Durchlässigkeit einer Polystyrolfolie im Spektralbereich von 0,2 bis 0,9 μ nach Bestrahlung mit verschiedenen Ladungsdichten. Dicke der unbestrahlten Folie 9,5 μ .

Die Verschiebung der Absorptionskante nach längeren Wellen zeigt, daß der Abstand von Valenz- und Leitungsband kleiner wird. Dem-

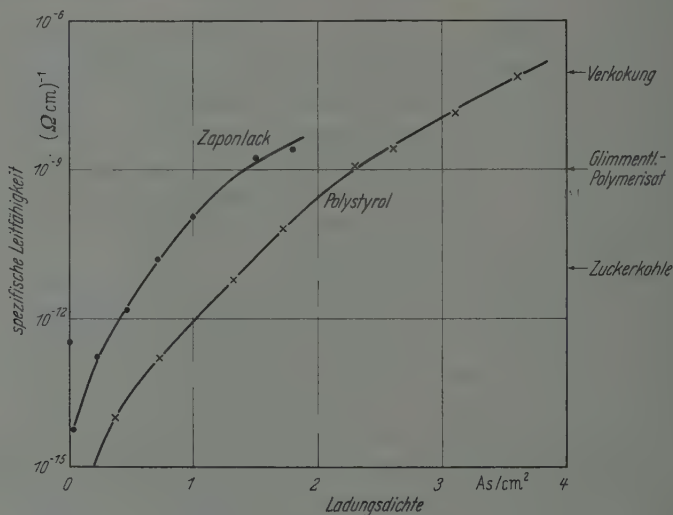


Fig. 4. Spezifische elektrische Leitfähigkeit von Polystyrol und Zaponlack B als Funktion der vorher eingestrahnten Ladungsdichte. Rechts sind zum Vergleich die spezifischen Leitfähigkeiten von Zuckerkohle [16], Glimmentladungs-Polymerisaten [9] und bei 500°C verkokter organischer Substanz [17] eingetragen.

entsprechend nimmt die elektrische Leitfähigkeit der Folien während der Bestrahlung irreversibel zu (Fig. 4), wobei nicht nur die Leitfähig-

keit von „amorpher“ Zuckerkohle [16] ($10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) und von Glimmentladungspolymerisaten [9] ($10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) überschritten wird, sondern auch die Werte, die durch thermisches Verkohlen organischer Substanz [17] ($10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) erreicht wurden. Allerdings sind für solche Leitfähigkeitsänderungen Ladungsdichten von einigen Asec/cm^2 erforderlich; in einer Reihe bisheriger Untersuchungen [18] wurde jedoch nur eine reversible, nach der Bestrahlung wieder abklingende Leitfähigkeitszunahme analog zur Photoleitung gefunden, da diese Messungen nur bis zu einer Maximaldosis in der Größenordnung von 10^5 Wsec/g ausgedehnt wurden. Eine Leitfähigkeitserhöhung ist aber erst bei $3 \cdot 10^6 \text{ Wsec/g}$ ($500 \cdot 10^{-3} \text{ Asec/cm}^2$) zu erwarten, wenn der Wasserstoffverlust bereits erheblich geworden ist. Zugleich mit der Leitfähigkeitserhöhung wird die Gelbfärbung des schwach bestrahlten Polystyrols immer dunkler, dann braun und schließlich schwarz, und zeigt damit auch makroskopisch anschaulich den Abbau vom organischen Hochpolymeren bis zur Kohle an.

b) *Nitrozellulose*. Die Kette des Nitrozellulosemoleküls besteht aus Einzelgliedern nach Fig. 5. Für Kunststoffe (Zelluloid) und Zaponlack wird jedoch eine weniger nitrierte Nitrozellulose mit 2 bis 2,5 Nitratgruppen je Kettenglied verwendet. Die Untersuchungen wurden an zwei verschiedenen Lacken ausgeführt, von denen Lack „A“ eine selbst angesetzte Lösung von Nitrozellulose in Amylazetat ist, die für Trägerfolien elektronenmikroskopischer Präparate besonders geeignet ist und an der auch die früheren Untersuchungen [3] ausgeführt wurden, während Lack „B“ ein käuflicher Zaponlack ist, dem nach Angabe der Lieferfirma als Weichmacher ein Phthalsäureester beige­setzt ist. Die Bruttozusammensetzung der aus dem Lack hergestellten dünnen Folien nach Trocknen an Zimmerluft bei etwa 40°C findet sich in folgender Tabelle:

	C	H	O	N
Lack „A“	30,4%	4,2%	54,6%	10,8%
Lack „B“	46,7%	5,7%	40,8%	6,8%

Das Ultrarotspektrum einer Zaponlack B-Folie zeigt Fig. 6, die oben wiederum die Zuordnung [8] der wichtigsten Banden zu bestimmten

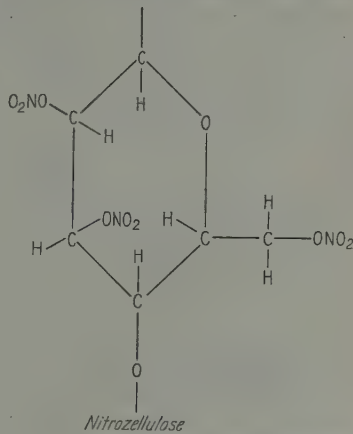


Fig. 5. Strukturformel eines Einzelgliedes aus der Nitrozellulosekette

chemischen Gruppen enthält. Unter dem Ultrarotspektrum der unbestrahlten Folie sind die Spektren der mit $5 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ bestrahlten Folie nach verschiedenen Zeiten eingetragen.

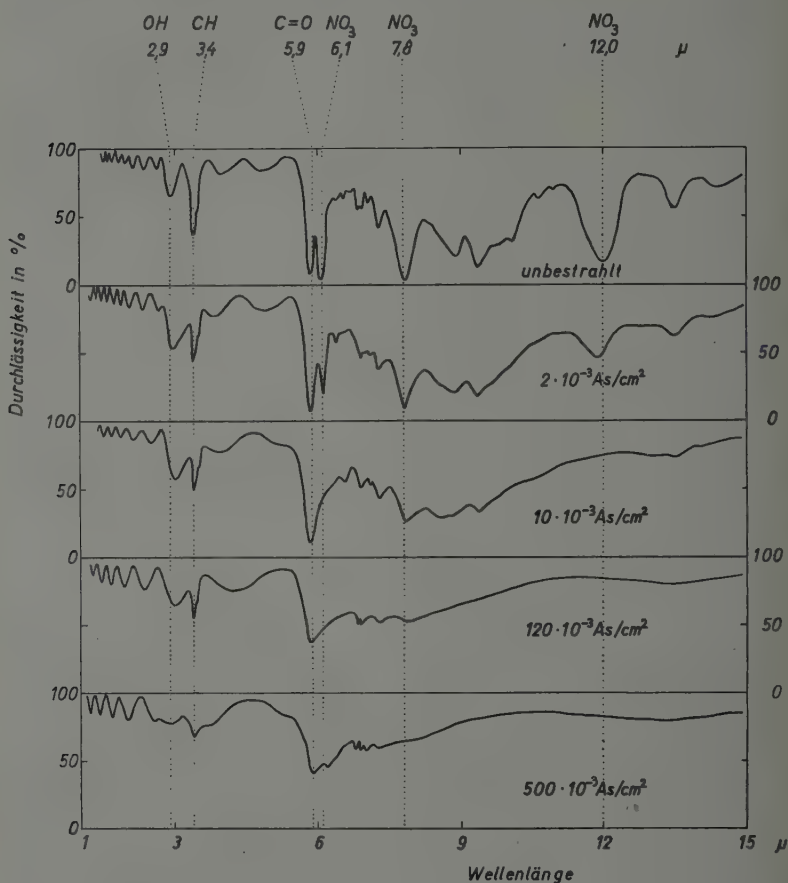


Fig. 6. Ultrarotspektren von Zaponlack B nach Bestrahlung mit verschiedenen Ladungsdichten. Dicke der unbestrahlten Folie $6,9 \mu$.

Eine sichere Identifizierung aller Einzelheiten des Spektrums ist bei der komplizierten Molekülstruktur nicht ohne weiteres möglich. Besonders die vielen Banden zwischen $6,5$ und 11μ sollen in diesem Zusammenhang nicht weiter diskutiert werden, zumal die in diesem Gebiet zahlreichen charakteristischen Gruppenfrequenzen zu Überlagerungen verschiedener Banden führen. Die Carbonylgruppen, deren Absorption bei $5,9 \mu$ liegt, gehören nicht der Nitrozellulose, sondern dem Weichmacher an, sie fehlen dementsprechend im Spektrum von

Lack A. Die in Fig. 6 bei kleinen Wellenlängen auftretenden Interferenzen werden bei Aussagen über die Absorptionsbanden in diesem Gebiet eliminiert, im übrigen werden sie zur Schichtdickenbestimmung nutzbar gemacht.

Als Hauptmerkmal der Veränderungen im Ultrarotspektrum der Nitrozellulose fällt das schnelle Abklingen der Nitratbanden bei zunehmender Bestrahlung auf; die Banden sind bereits nach einer Elektroneneinstrahlung von $10 \cdot 10^{-3}$ Asec/cm² praktisch verschwunden. Ob dabei ganze NO₃-Gruppen die Folie verlassen, Umgruppierungen oder

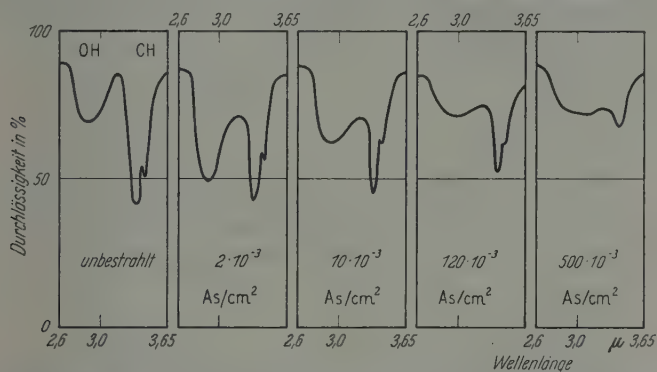


Fig. 7. Ultrarotspektren von Zaponlack B im Spektralbereich 2,6 bis 3,65 μ nach Bestrahlung mit verschiedenen Ladungsdichten (erhalten durch Elimination der Interferenzen aus Fig. 6)

die Bildung neuer Molekülgruppen stattfinden, sollen eine Reihe zusätzlicher Untersuchungen klären.

Da anscheinend mit dem Abbau der NO₃-Absorptionsbanden das Wachsen der OH-Gruppen verknüpft ist, wurden der Übersicht halber in Fig. 7 die hier störenden Interferenzen eliminiert und die Absorptionsbanden bei 2,9 und 3,4 μ für verschiedene Ladungsdichten nebeneinander gezeichnet. Die Zunahme der OH-Absorption bei 2,9 μ bis zu Ladungsdichten von $2 \cdot 10^{-3}$ Asec/cm² kann man verstehen, wenn man annimmt, daß vom Abbau der NO₃-Gruppen her Sauerstoff innerhalb der Folie für diese Oxydation zur Verfügung steht. Es könnte auch sein, daß von der Nitratgruppe nur NO₂ abgespalten wird und der dritte, an seinem Platz verbleibende Sauerstoff sich ein Wasserstoffatom einfängt. Mit dem Versiegen der Sauerstoffquelle aus den Nitratgruppen bei Ladungsdichten von $10 \cdot 10^{-3}$ Asec/cm² wird auch die OH-Bande mit steigender Ladungsdichte weiter abgebaut, bis sich ein Gleichgewicht einstellt, das durch die Oxydation neu gebildeter Radikale durch den im Restgas bei 10^{-4} Torr noch vorhandenen Sauerstoff ähnlich, wie beim Polystyrol bestimmt wird.

Da im Ultrarotspektrum bei Bestrahlung der Nitrozellulose keine neuen Banden entstehen, die stickstoffhaltigen Gruppen zuzuordnen wären, liegt der Schluß nahe, daß wesentliche Anteile der NO_3 -Gruppen die Folie verlassen. Dafür würde auch der nur sehr geringe Anstieg der OH-Absorption sprechen, der wesentlich höher sein müßte, wenn der gesamte Sauerstoff der NO_3 -Gruppen verfügbar wäre. Ein Verlust von NO_3 -Gruppen müßte aber mit einem erheblichen Massenschwund der Folie verbunden sein. Qualitativ geht ein solcher Massenverlust bereits aus der Änderung des Streuvermögens dünner Zaponlackfolien

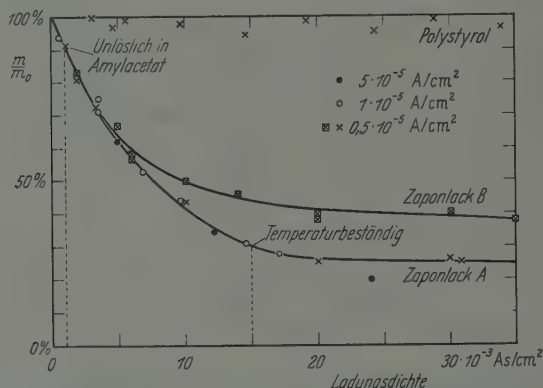


Fig. 8. Massenänderung von Polystyrol, Zaponlack A und Zaponlack B als Funktion der eingestrahlt Ladungsdichte, mit verschiedenen Stromdichten als Parameter

bei der Abbildung im Elektronenmikroskop hervor [1]. Für quantitative Untersuchungen wird in dieser Arbeit einerseits der Massenschwund unmittelbar durch Wägung, andererseits die Dickenänderung aus den oben erwähnten Interferenzen im kurzwelligen Gebiet der Fig. 6 ermittelt.

Die Wägung der Folien aus Zaponlack A und B vor und nach der Bestrahlung liefert das in Fig. 8 dargestellte Ergebnis, wenn man die relative Massenänderung als Funktion der Ladungsdichte aufträgt. Im Gegensatz zu Polystyrol, für das ebenfalls einige Meßpunkte zum Vergleich eingetragen sind, sinkt z.B. die Masse von Zaponlack A bei Bestrahlung mit mehr als $20 \cdot 10^{-3} \text{ Asec/cm}^2$ auf rund 25 % ihres Ausgangswertes vor der Bestrahlung. Zur Orientierung sind in der Fig. 8 durch senkrecht gestrichelte Linien die Ladungsdichten gekennzeichnet [3], bei denen die Folien unlöslich in Amylacetat und temperaturbeständig gegen Erwärmung auf 250°C im Vakuum werden.

Da die Meßpunkte für Zaponlack A für verschiedene Stromdichten auf der gleichen Kurve liegen, der Massenschwund also nur von der Ladungsdichte und nicht von der Stromdichte abhängt, kann aus diesen

Ergebnissen der Schluß gezogen werden, daß der Abbau der Nitrozellulosefolien nicht durch Erwärmung, sondern durch die ionisierende und dissoziierende Wirkung der Elektronen erfolgt.

Der sich aus Fig. 8 ergebende geringere Massenverlust von Zaponlack B erklärt sich aus dem geringeren Sauerstoff- und Stickstoffgehalt dieser Lacksorte (vgl. Tabelle S. 361). Um beurteilen zu können, ob nach dem Herausschlagen der Nitratgruppen in der Substanz Lücken hinterbleiben, wurde auch die Dichte von Zaponlack B vor und nach der Bestrahlung ermittelt, indem ein Folienstück bekannter Fläche gewogen und seine Dicke aus der Interferenzstreifenverschiebung nach

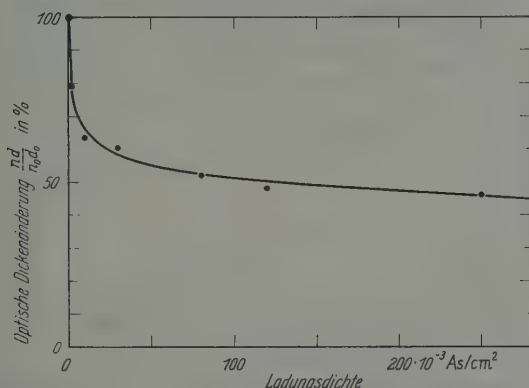


Fig. 9. Änderung der optischen Dicke von Folien aus Zaponlack B als Funktion der Ladungsdichte

TOLANSKY bestimmt wurde: Die Dichte der unbestrahlten Folie ergab sich zu $1,50 \text{ g/cm}^3$, die der mit $20 \cdot 10^{-3} \text{ Asec/cm}^2$ bestrahlten zu $1,03 \text{ g/cm}^3$, was beweist, daß bei der Bestrahlung erhebliche Lücken entstehen. Aus dem Wert der Massenänderung für Zaponlack B bei $20 \cdot 10^{-3} \text{ Asec/cm}^2$ (Fig. 8: $m/m_0 = 40\%$) errechnet sich eine Dickenänderung $d/d_0 = 58\%$. Diese Änderung stimmt gut überein mit der aus der Fig. 6 aus Interferenzen im nahen Ultrarot ermittelten optischen Dickenänderung $nd/n_0 d_0$, die in Fig. 9 als Funktion der Ladungsdichte aufgetragen ist. Wahrscheinlich ist die Übereinstimmung der Brechzahlen von Folien verschiedener Bestrahlungszustände zufällig durch das Gegeneinanderwirken verschiedener Parameter bedingt.

Wie bereits das Auftreten der C=O-Absorptionsbande in Fig. 6 zeigte, enthält dieser Lack außer Nitrozellulose noch einen Weichmacher. Da sich der Weichmachergehalt dieses Lackes bereits ohne Elektroneneinstrahlung während des Evakuierens ändert, soll im folgenden an Hand der Fig. 10 kurz abgeschätzt werden, welchen Einfluß die Weichmacherverdampfung im Vakuum auf die Meßkurve der Fig. 8 hat. Aus der unteren Kurve der Fig. 10 ersieht man, daß eine unbestrahlte Folie infolge Weichmacherverdampfung nach einer Liegezeit von 24 Std im Vakuum rund 11% ihrer ursprünglichen Masse eingebüßt hat. Die zur

Messung des Masseverlustes in Fig. 8 benutzten Folien befanden sich vor Beginn der Elektronenbestrahlung aber nur 10 min im Hochvakuum, so daß der Massenschwund durch Weichmacherverlust in dieser Zeit nur etwa 1,5% beträgt. Nach Beginn der Bestrahlung läßt der Verlust an Weichmacher schnell nach, wie die übrigen Kurven in Fig. 10 erkennen lassen, die an Folien mit verschiedener Vorbestrahlung gewonnen wurden. Eine Abschätzung des Weichmacherverlustes während der Bestrahlungszeit ergibt maximal 1%, so daß in dem Massenschwund des Zaponlacks B in Fig. 8 die Weichmacherverdampfung nur mit 2,5% enthalten ist.

Bisher haben wir den Masseverlust bei Bestrahlung nur in Verbindung mit dem Abbau der Nitratgruppen betrachtet. Ein Vergleich

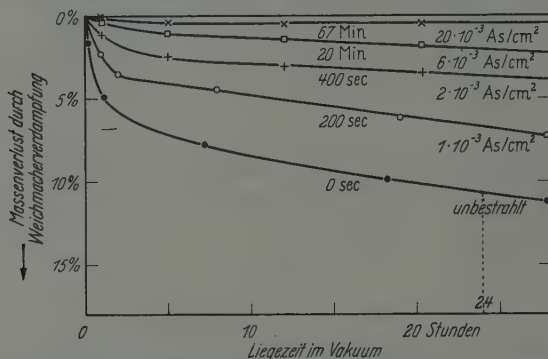


Fig. 10. Massenverlust von Zaponlack B durch Weichmacherverdampfung im Vakuum nach verschiedener Vorbestrahlung. Die angegebenen Bestrahlungszeiten beziehen sich auf die Stromdichte $5 \cdot 10^{-8}$ A/cm²

der Größe der Restmasse nach Bestrahlung und der Ergebnisse der chemischen Elementaranalyse an der unbestrahlten Substanz zeigt aber, daß nicht nur die Nitratgruppen aus der Folie abdiffundieren, sondern auch andere Molekülteile von diesem Abbau betroffen werden müssen, da schon allein der anfängliche Kohlenstoffgehalt mit 30% (Lack A) und 47% (Lack B) größer als die ganze nach Bestrahlung mit einigen 10^{-2} Asec/cm² verbleibende Restmasse von nur 25 bzw. 38% ist. Nach Aussage des Ultrarotspektrums enthält diese Restmasse aber auch noch Wasserstoff und Sauerstoff, folglich kann sicher nicht weniger als etwa 25% des anfänglich vorhandenen Kohlenstoffs aus der Substanz verschwunden sein. Es bleibt dahingestellt, ob der Kohlenstoff durch Abspaltung von Kohlenwasserstoffen oder über einen Oxydationsprozeß entweicht.

Mit der in den vorausgehenden Abschnitten diskutierten Abspaltung der Nitratgruppen findet auch die nach $15 \cdot 10^{-3}$ Asec/cm²* eintretende

* Diesen Wert haben wir früher an Zaponlack A gemessen [3]. Von Lack B lassen sich wegen des Weichmachergehaltes schon mit $6 \cdot 10^{-3}$ Asec/cm² temperaturbeständige Folien erhalten.

Resistenz (in Fig. 8 mit „Temperaturbeständig“ gekennzeichnet) der Zaponlackfolien gegen eine halbstündige Vakuumtemperung bei 250° C ihre Erklärung, denn die für die Verpuffung unbestrahlter Nitrozellulose bei etwa 150° C verantwortlichen Nitratgruppen sind nach Einstrahlung dieser Dosis gerade vollständig abgebaut. Der aus unseren früheren Arbeiten übernommene Ausdruck „Temperaturbeständig“ kann jetzt etwas quantitativer erfaßt werden, wenn man als Kriterium für die Temperaturbeständigkeit von verschieden stark bestrahlten Folien die Massenänderung bei halbstündiger Vakuumtemperung z.B. bei 200 und

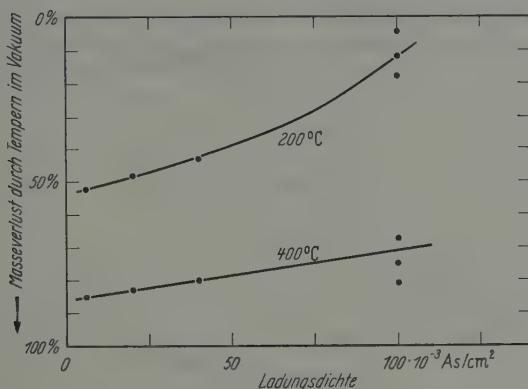


Fig. 11. Massenverlust von Folien aus Zaponlack B nach halbstündiger Vakuumtemperung in Abhängigkeit von der vor dem Tempern eingestrahltene Ladungsdichte

400° C verfolgt. In Fig. 11 ist die Massenänderung von Zaponlack B-Folien bei diesen beiden Temperaturen als Funktion der Ladungsdichte aufgetragen. Die Masse nimmt bei der Temperung erwartungsgemäß um so weniger ab, je länger die Substanz vorher bestrahlt wurde. Meßpunkte für die unbestrahlte Folie wurden nicht eingetragen, da die Substanz im unbestrahlten Zustand bereits bei 150° C verpufft.

Natürlich hängt die in Fig. 11 demonstrierte Temperaturbeständigkeit ebenso wie die behinderte Weichmacherverdampfung (Fig. 10) und der Rückgang der Löslichkeit [3] ähnlich wie beim Polystyrol mit Vernetzungen zusammen. Die Bildung der Vernetzungen erfolgt wiederum parallel zu einem Abbau des Wasserstoffs, der sich im Ultrarotspektrum als Verkleinerung der CH-Absorption bei $3,4 \mu$ bemerkbar macht. Allerdings kann der Rückgang der CH-Absorption, wie wir oben bereits diskutierten, teilweise auch von dem Abbau des Kohlenstoffgerüsts herrühren.

Ebenso wie beim Polystyrol entstehen auch hier zahlreiche konjugierte C=C-Doppelbindungen. Diese werden im Ultrarotspektrum (Fig. 6) durch die dicht oberhalb von 6μ von Anfang an recht hohe

Absorption etwas überdeckt, machen sich aber wiederum als Absorptionskantenverschiebung zu längeren Wellen (Fig. 12) im sichtbaren Spektrum und in einer starken Leitfähigkeitszunahme (Fig. 4) bemerkbar. Hiermit ist der Nachweis von Kohlenstoff-Sechseringen im Elektronenbeugungsbild bestrahlter Folien [1] gut im Einklang.

Von anderen Autoren wurde bestrahlte Nitrozellulose bisher nur im Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften untersucht, die sich schon nach 10^8 rep (etwa $0,15 \cdot 10^{-3}$ Asec/cm²) um etwa 50% verändert haben [19]. Das dürfte im wesentlichen mit der Zerspaltung der langen Mole-

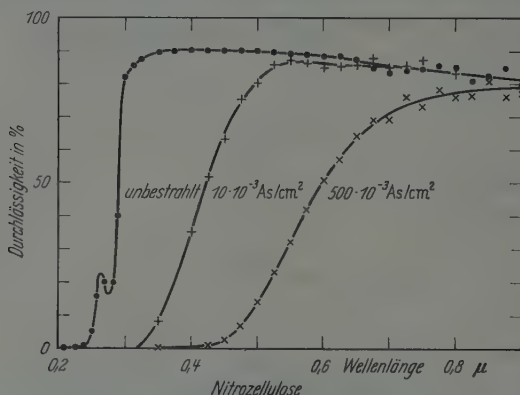


Fig. 12. Durchlässigkeit einer Folie aus Zaponlack B im Spektralbereich von 0,2 bis 0,9 μ nach Bestrahlung mit verschiedenen Ladungsdichten. Dicke der unbestrahlten Folie 6,9 μ

külketten zusammenhängen, die beim Abbau von 25% des Kohlenstoffgerüsts der ursprünglichen Zellulose erfolgen muß.

Bestrahlt man Polystyrol- und Nitrozellulosefolien genügend intensiv mit Elektronen, so werden sich die Eigenschaften dieser Substanzen immer ähnlicher. Der Aufbau dieser veränderten Folien nähert sich mehr und mehr dem an anderer Stelle [10] näher untersuchten Aufbau von Glimmentladungspolymerisaten.

Herrn Prof. Dr. H. KÖNIG möchte ich für Anregung und Förderung der Arbeit durch laufende Diskussionen und Bereitstellung der apparativen Hilfsmittel herzlich danken. Für Beratung in chemischen bzw. ultrarotspektroskopischen Fragen gilt mein Dank den Herren Doz. Dr. J. THESING und Dr. R. KAISER.

Literatur

- [1] KÖNIG, H.: Nachr. Göttinger Akad. Wiss., Math.-physik. Kl. **1946**, 24. — Z. Physik **129**, 483 (1951). — BROCKES, A., M. KNOCH u. H. KÖNIG: Z. wiss. Mikroskop. **62**, 450 (1955). — [2] MARK, H.: Physikertag Hamburg 1954. Mosbach: Phys.-Verlag 1955. — [3] BROCKES, A., M. KNOCH u. H. KÖNIG: Z. wiss. Mikroskop. **62**, 450 (1955). — [4] SCHONLAND, B. J. F.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **104**, 235 (1923). — [5] BROCKES, A.: Kolloid-Z. (im Druck). — [6] BETHE, H.:

- Ann. d. Phys. **5**, 325 (1930). — [7] LANDOLDT-BÖRNSTEIN, Bd. I/5, S. 338. 1952. — [8] BELLAMY, L. J.: Ultrarotspektrum und chemische Konstitution. Darmstadt 1955. — [9] KÖNIG, H., u. G. HELWIG: Z. Physik **129**, 491 (1951). — [10] BROCKES, A., u. H. KÖNIG: Z. wiss. Mikroskop. (im Druck). — [11] ENNOS, A. E.: Brit. J. Appl. Phys. **4**, 101 (1953); **5**, 27 (1954). — LEISEGANG, S.: Handbuch der Physik, Bd. 33, 513 (1956). — [12] CHARLESBY, A.: J. Polymer Sci. **11**, 513, 521 (1953). — [13] HÜCKEL, E.: Z. Physik **70**, 204 (1931); **76**, 628 (1932). — [14] EUCKEN, A.: Lehrbuch der chemischen Physik, 4. Aufl., Bd. 1, S. 513 (1949). — [15] CHARLESBY, A.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **230**, 120 (1955). — [16] CELEBI, M.: Z. Physik **106**, 702 (1937). — [17] MROZOWSKI, S.: Phys. Rev. **85**, 609 (1952). — [18] ARMISTEAD, F. C., I. C. PENNOCK and L. W. MEAD: Phys. Rev. **76**, 860 (1949). — MAYBURG, S., and L. LAWRENZ: J. Appl. Phys. **23**, 1006 (1952). — COLEMAN, J. H., and D. BOHM: J. Appl. Phys. **24**, 497 (1953). — FOWLER, J. F., and F. T. FARMER: Nature, Lond. **174**, 800 (1954). — FENG, P. Y., and J. W. KENNEDY: J. Amer. Chem. Soc. **77**, 847 (1955). — [19] BOPP, C. D., and O. SISMAN: Nucleonics **13**, No. 7, 28 (1955).

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

Lichtelektrische Leitung in KCl-Kristallen

Von

NIKOLAUS BARTH

Mit 7 Figuren im Text

(Eingegangen am 15. Juli 1957)

In additiv verfärbten KCl-Kristallen werden durch Einstrahlung in die Farbzentrenbande bei Zimmertemperatur Farbzentrenaggregate gebildet, die sich durch eine Reihe von Absorptionsbanden bemerkbar machen. Es wird die lichtelektrische Leitung im Bereich der C-Bande in Abhängigkeit von Temperatur und Wellenlänge untersucht. Die Quantenausbeute des lichtelektrischen Effektes für C-Zentren beträgt bei Zimmertemperatur etwa $\frac{1}{10}$ des Wertes für F-Zentren.

§ 1. Einleitung

In reinen Alkalihalogenidkristallen, die additiv verfärbt sind, entstehen bei Einstrahlung in die F-Bande bei Zimmertemperatur neue Absorptionsbanden, die von ST. PETROFF und J. P. MOLNAR¹ beschrieben worden sind. Diese Banden werden mit Aggregaten von Farbzentren und Leerstellen in Verbindung gebracht². Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die lichtelektrische Leitung im Bereich dieser Banden zu untersuchen. Entsprechende Messungen liegen von J. J. OBERLY³ an röntgenverfärbten Kristallen vor, doch sind bei solchen Kristallen die Verhältnisse für eine quantitative Auswertung nicht so günstig, wie bei additiv verfärbten, weil durch Rekombination der Zentrenbestand ständig abnimmt.

Die lichtelektrische Leitung in additiv verfärbten Kristallen ist ausführlich von GLASER und LEHFELDT⁴ untersucht worden. Bei ihnen sind die Verhältnisse besonders übersichtlich, weil als Elektronenspender in ihrem Fall nur Farbzentren in Frage kommen. Bei gleichzeitiger Beteiligung mehrerer Zentrenarten an der lichtelektrischen Leitung ist eine sinnvolle Interpretation von Meßergebnissen nur dann möglich, wenn die Anteile der einzelnen Zentrenarten getrennt werden können. Im allgemeinen ist eine solche Zuordnung mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Im vorliegenden Fall macht sich im spektralen Bereich der Petroffschen Banden der langwellige Ausläufer der

¹ PETROFF, ST.: Z. Physik **27**, 443 (1950). Siehe ferner J. P. MOLNAR, Diss. Mass. Inst. Techn. 1944.

² SEITZ, F.: Rev. Mod. Phys. **26**, 7 (1954).

³ OBERLY, J. J.: Phys. Rev. **85**, 799 (1952).

⁴ GLASER, G., u. W. LEHFELDT: Göttinger Nachr., Math.-Phys. Kl., N. F. **2**, 91 (1936).

F-Bande störend bemerkbar. Günstige Bedingungen für eine leidlich saubere Trennung sind vor allem bei der C-Bande (M-Bande im amerikanischen Sprachgebrauch) gegeben. Die Messungen beschränken sich daher auf eine Untersuchung der C-Bande.

Besonderer Wert wird auf die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der lichtelektrischen Leitfähigkeit gelegt. Man kann in Alkalihalogeniden zwei charakteristische Temperaturbereiche unterscheiden, nämlich den Bereich der „einfachen“ und den Bereich der „thermisch verlängerten“ Schubwege. Nur im Bereich der einfachen Schubwege geben die Messungen in erster Linie Eigenschaften der absorbierenden Zentren wieder. Im Bereich der thermisch verlängerten Schubwege werden die Elektronen nicht nach dem ersten Schubweg in einer Haftstelle vollständig festgelegt, sondern dissoziieren thermisch von diesen Haftstellen und können so ein mehrfaches der einfachen Schubwege zurücklegen. Diese Folgeprozesse sind mit Trägheitserscheinungen verbunden. Dennoch läßt sich in diesem Temperaturbereich die Quantenausbeute η^* verschiedener Zentrenarten miteinander vergleichen, wenn der Gleichgewichtszustand des lichtelektrischen Stromes schnell genug erreicht ist. Diese Voraussetzung ist für KCl-Kristalle bei Zimmertemperatur gegeben.

§ 2. Experimentelles

Die Versuchsanordnung stimmt im wesentlichen mit der von GLASER und LEHFELDT⁵ beschriebenen überein. Als Lichtquelle für die Bestrahlung der Kristalle dient ein Doppelmonochromator. Die absorbierte Lichtmenge wird mit Hilfe einer Cäsium-Photozelle gemessen, die durch Vergleich mit einer Thermosäule geeicht ist. Ein Kühltopf gestattet Messungen zwischen -180°C und Zimmertemperatur.

Die Kristalle sind aus dem Schmelzfluß (Platintiegel) gezogen und in Kaliumdampf additiv verfärbt worden. Von 600°C auf Zimmertemperatur abgeschreckt, enthalten diese Kristalle nur noch Farbzentren in atomarer Verteilung. Die Konzentration der F-Zentren beträgt etwa $5 \cdot 10^{16}/\text{cm}^3$. Als Elektrodenmaterial für die Strommessung dient Graphit oder Leitsilber. Die gesamte während und nach der Belichtung des Kristalles verschobene elektrische Ladung wird mit einem Einfadenelektrometer gemessen, dessen Kapazität etwa 30 pF beträgt. Zur Vermeidung von Polarisierung dürfen nur kleine Ladungsmengen verschoben werden. Die elektrische Feldstärke zwischen den Elektroden liegt zwischen 1000 und 3000 V/cm.

* Quantenausbeute $\eta = \frac{\text{Zahl der ausgelösten Elektronen}}{\text{Zahl der absorbierten Lichtquanten}}$.

⁵ GLASER, G., u. W. LEHFELDT: Siehe Fußnote 4 auf S. 370.

§ 3. Messungen und Ergebnisse

Bei Einstrahlung in die F-Bande entstehen bei Zimmertemperatur die neuen Absorptionsbanden C, D, E und G (sie entsprechen bei röntgenverfärbten Kristallen den Molnarschen Banden M, R₂, R₁ und N). Dabei tritt im Anfang der Bestrahlung nur die C-Bande merklich in

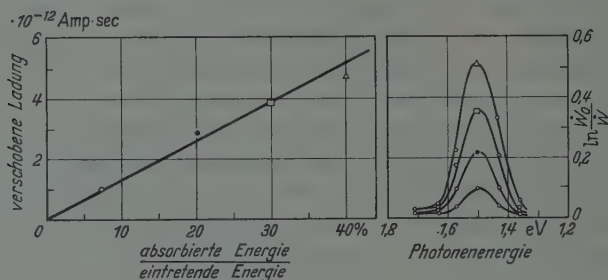


Fig. 1. Rechtes Teilbild: C-Bande in vier aufeinanderfolgenden Entwicklungsstadien. Linkes Teilbild: Verschobene Ladung in Abhängigkeit vom Absorptionsvermögen des Kristalls im Maximum der C-Bande bei gleicher eintretender Energie. Feldstärke 1000 V/cm

Erscheinung. Fig. 1, rechtes Teilbild, zeigt die C-Bande in vier aufeinanderfolgenden Entwicklungsstadien. In jedem Entwicklungsstadium ist der lichtelektrische Strom bei Einstrahlung in das Maximum der C-Bande gemessen worden. Das Ergebnis findet man im linken

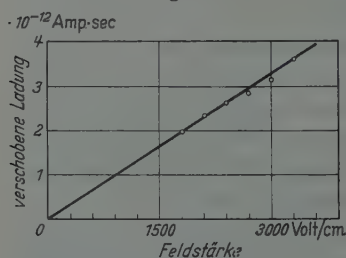


Fig. 2. Einfluß der elektrischen Feldstärke auf den Betrag der verschobenen Ladung bei konstanter eintretender Energie

Teilbild. Es ist die verschobene Ladung in Abhängigkeit vom Absorptionsvermögen des Kristalls im Maximum der C-Bande aufgetragen worden, und zwar bei jeweils gleicher eintretender Energie. Die verschobene Ladung ist proportional der Zahl der absorbierten Lichtquanten und damit der Konzentration der C-Zentren. Weiterhin folgt aus Fig. 2 die Proportionalität zur anliegenden Feldstärke.

Unter diesen Umständen ist es möglich, eine Materialeigenschaft zu formulieren, die in charakteristischer Weise von der absorbierenden Zentrenart abhängt. Man rechnet nach der Gleichung

$$\frac{\eta w}{\mathcal{E}} = \frac{f i d t}{E_{\text{abs.}}} \frac{d}{\mathcal{E}} \frac{h \nu}{e}$$

das Produkt von Quantenausbeute η und Schubweg w aus. Bei der Herleitung dieser Gleichung geht man von der Vorstellung aus, daß $\frac{E_{\text{abs.}}}{h \nu} \eta$ Elektronen den Schubweg w zwischen den Elektroden zurücklegen.

$h = 6,5 \cdot 10^{-34} \text{ Wsec}^2$; ν = Frequenz des zur Abspaltung der Elektronen benutzten Lichtes in sec^{-1} ; e = Elementarladung = $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Ampsec}$; $E_{\text{abs.}}$ = Energie des durch bestimmte Zentren absorbierten Lichtes in Wsec; $\int i dt$ = Anteil dieser Zentren an der verschobenen Ladung in Ampsec; d = Elektrodenabstand in cm; \mathcal{E} = Feldstärke in V/cm.

Bei gleichzeitiger Absorption von Licht durch mehrere Zentrenarten, z.B. bei Überlagerung von Banden, müssen die Beiträge der einzelnen Zentrenarten zur lichtelektrischen Leitung getrennt werden. Das ist nur in besonders günstigen Fällen möglich. Im vorliegenden Fall kann der Anteil der F-Zentren an der lichtelektrischen Leitung im spektralen Bereich der C-Bande vor Bildung der C-Zentren bestimmt werden. Allerdings dürfen anschließend C-Zentren nur in kleiner Konzentration erzeugt werden, da die Schubwege dann nicht mehr allein von der Konzentration der F-Zentren⁶, sondern auch in unübersichtlicher Weise von den neugebildeten Zentrenarten abhängen.

Fig. 3 zeigt das Absorptionsspektrum eines KCl-Kristalls in drei Stadien. Die unterste Kurve gibt das Absorptionsspektrum eines

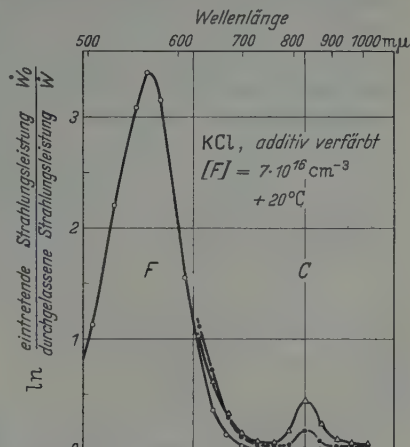


Fig. 3

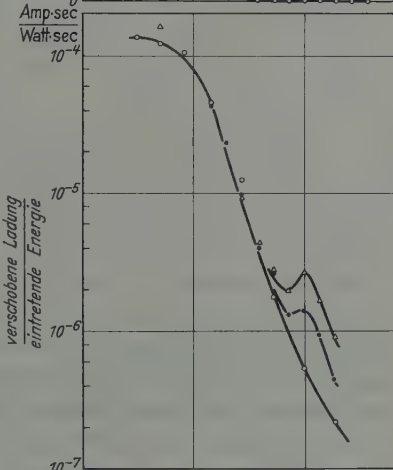


Fig. 4

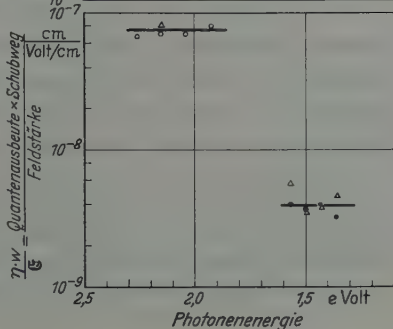


Fig. 5

⁶ GLASER, G., u. W. LEHFELDT: Siehe Fußnote 4 auf S. 370.

Fig. 3. Absorptionsspektrum eines additiv verfärbten KCl-Kristalls in drei Entwicklungsstadien. Die C-Bande wird durch Einstrahlung in die F-Bande aufgebaut

Fig. 4. Spektrale Verteilung der verschobenen elektrischen Ladung bei gleicher eintretender Energie. Feldstärke = 1100 V/cm; $d = 0,32 \text{ cm}$. Die Kurven entsprechen den drei Entwicklungsstadien der Fig. 3

Fig. 5. Einfluß der Wellenlänge auf das Produkt von Quantenausbeute und Schubweg bei F-Zentren (obere Gerade) und bei C-Zentren (untere Gerade)

frisch abgeschreckten Kristalls wieder. Es sind nur Farbzentren vorhanden. Durch Einstrahlung in die F-Bande wird in zwei Schritten die C-Bande aufgebaut. Dabei ändert sich die Konzentration der Farbzentren nur wenig. In Fig. 4 ist darunter in entsprechender Weise die verschobene elektrische Ladung als Funktion der Energie der absorbierten Lichtquanten aufgetragen worden. Die unterste Kurve wird ausschließlich durch die F-Bande bestimmt. Man sieht deutlich, wie groß noch der Beitrag der F-Zentren zur lichtelektrischen Leitung im spektralen Bereich

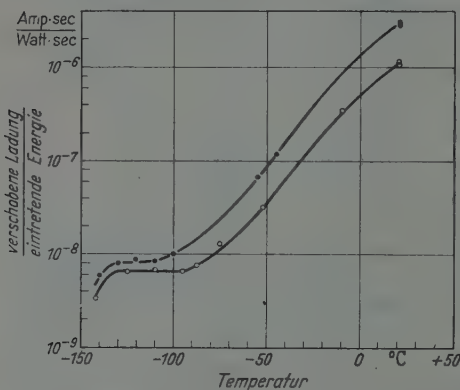


Fig. 6. Einfluß der Temperatur auf die verschobene Ladung bei gleicher eintretender Energie, gemessen im Bereich der C-Bande. Untere Kurve vor Bildung der C-Zentren (Einfluß des langwelligen Ausläufers der F-Bande); obere Kurve nach Bildung der C-Zentren. Die Differenz beider Kurven liefert den Beitrag der C-Zentren

Maximum der F-Bande läßt erkennen, daß sich der Schubweg w nach Bildung der C-Zentren nicht wesentlich geändert hat, ein Umstand, auf dessen Bedeutung bereits oben hingewiesen wurde. Die obere Gerade in Fig. 5 muß man sich prinzipiell bis in den spektralen Bereich der C-Zentren fortgesetzt denken, doch läßt sich der Anteil der F-Zentren an der Zahl der absorbierten Lichtquanten nur bis etwa 2 eV hinreichend genau bestimmen, wie man aus Fig. 3 ersieht. Übereinstimmend mit früheren Ergebnissen⁷ ist $\frac{\eta w}{e}$ für F-Zentren im Bereich der F-Bande unabhängig von der Wellenlänge. Ein entsprechendes Resultat gilt im Rahmen der Meßgenauigkeit auch für C-Zentren. Da der Schubweg in beiden Fällen als gleich groß angenommen werden kann, folgt aus dem

* Eine Korrektur ist erforderlich, weil die C-Zentren nicht homogen im Kristall verteilt sind. Ihre Konzentration nimmt, von der Vorderseite des Kristalls an gerechnet, exponentiell ab. Daher wirken sie wie ein vor die F-Zentren gesetztes Filter und vermindern im vorliegenden Fall den Anteil der F-Zentren an der lichtelektrischen Leitung im spektralen Bereich der C-Bande um etwa 10%.

⁷ RÖGENER, H.: Göttinger Nachr., Math.-Phys. Kl., N. F. 3, 219 (1941):

der C-Bande ist. Die beiden oberen Kurven lassen die Mitwirkung der C-Bande erkennen.

Unter Berücksichtigung einer kleinen Korrektur* ist dieser Darstellung ohne weiteres der Anteil der C-Zentren an der lichtelektrischen Leitung zu entnehmen. Das Ergebnis ist in Fig. 5 zusammengefaßt. Die Ordinate hat doppelte Bedeutung. η entspricht einmal der Lichtabsorption durch F-Zentren (obere Gerade), zum anderen der Lichtabsorption durch C-Zentren (untere Gerade). Der Meßpunkt Δ im

Verhältnis der Niveaus unmittelbar das Verhältnis der Quantenausbeuten. Im Mittel ergibt sich aus mehreren Messungen $\eta_F/\eta_C = 10,5$ (η_F bzw. η_C Quantenausbeute bei F- bzw. C-Zentren). Die Werte bei verschiedenen Kristallen schwanken zwischen 7 und 17.

In gleicher Weise wie die Wellenlängenabhängigkeit wird auch die Temperaturabhängigkeit der lichtelektrischen Leitung bestimmt (Fig. 6).

Das Ergebnis ist in Fig. 7 wiedergegeben. Da die lichtelektrische Leitfähigkeit mit abnehmender Temperatur sehr stark abnimmt, sind die Messungen bei tiefer Temperatur mit einem relativ großen Fehler behaftet. Für C-Zentren sind deshalb nur die aus den einzelnen Meßpunkten der Fig. 6 folgenden Werte mit Angabe des ungefähren Fehlers angegeben worden. Die ausgedogene Kurve gibt zum Vergleich die lichtelektrische Leitfähigkeit für F-Zentren wieder. Offensichtlich nimmt die Leitfähigkeit bei Einstrahlung in die C-Bande mit abnehmender Temperatur relativ schneller ab als bei Einstrahlung in die F-Bande.

Das obere Teilbild der Fig. 6 zeigt schematisch Strom-Zeit-Kurven, wie sie bei Lichtabsorption durch C-Zentren in verschiedenen Temperaturbereichen gemessen werden. Der Verlauf dieser Kurven läßt sich zwanglos mit einfachen, bekannten Modellvorstellungen interpretieren. Als Haftstellen für Elektronen kommen hauptsächlich Farbzentren in Frage, in denen die Elektronen unter Bildung von F'-Zentren festgelegt werden. Bei tiefen Temperaturen sind F'-Zentren stabil, die Elektronen legen daher höchstens einen „einfachen“ Schubweg zurück, und zwar in einem Zeitraum, der im Vergleich zur Meßdauer klein ist⁸. Der lichtelektrische Strom folgt der Belichtung praktisch trägheitslos. Bei höheren Temperaturen, oberhalb -80°C , werden die F'-Zentren

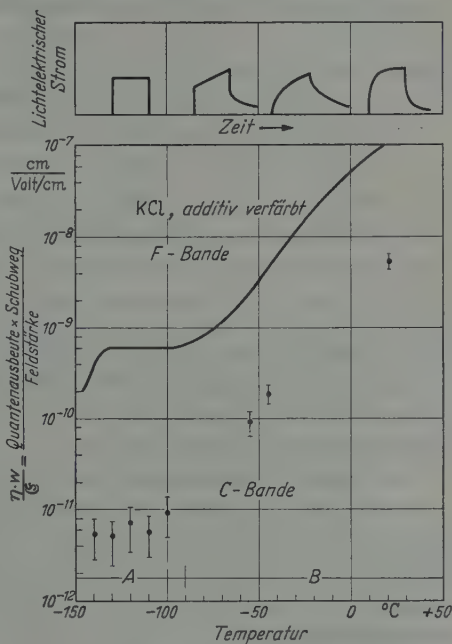


Fig. 7. Oberes Teilbild: Einfluß der Temperatur auf den zeitlichen Verlauf des lichtelektrischen Stromes (schematisch). Unteres Teilbild: Einfluß der Temperatur auf das Produkt von Quantenausbeute und Schubweg bei F- bzw. C-Zentren. Temperaturbereich A: Einfache Schubwege, Temperaturbereich B: Thermisch verlängerte Schubwege. Konzentration der F-Zentren $10^{17}/\text{cm}^3$

⁸ GUERICKE, O. v.: Göttinger Nachr., Math.-Phys. Kl., N. F. 4, 1 (1950).

instabil. Die Elektronen dissoziieren nach einer gewissen Verweilzeit⁹ thermisch und können so in wiederholten Schritten ein mehrfaches des einfachen Schubweges zurücklegen, bis sie in einer geeigneten Haftstelle endgültig festgelegt werden. Im mittleren Temperaturbereich führt dieser Prozeß wegen der Verweilzeit zu ausgeprägten Trägheitserscheinungen. Der lichtelektrische Strom steigt nach Beginn der Belichtung noch an, erreicht einen Sättigungswert und klingt nach Schluß der Belichtung erst langsam wieder ab. Erst bei Zimmertemperatur erfolgt der thermische Zerfall der F'-Zentren so schnell, daß die Strom-Zeit-Kurven wieder Rechteckform annehmen.

Da der Schubweg fast ausschließlich von den Farbzentren bestimmt wird, ist es möglich, über die Quantenausbeute η_C Aussagen zu machen. Die Ergebnisse können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1. Die Zahl der durch Lichtabsorption in der C-Bande ausgelösten Elektronen ist proportional der Zahl der absorbierten Lichtquanten.

2. $\frac{\eta_C w}{\mathfrak{E}}$ ist im spektralen Bereich der C-Bande unabhängig von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes.

3. Das Verhältnis der lichtelektrischen Quantenausbeute bei C-Zentren zur Quantenausbeute bei F-Zentren ist bei Zimmertemperatur von der Größenordnung 1/10.

Bei längerer Einstrahlung in die F-Bande als auch in die C-Bande entstehen die Nachbarbanden D und E, die ihrerseits zur lichtelektrischen Leitung beitragen. Dadurch wird eine Interpretation entsprechender Meßergebnisse sehr unübersichtlich. Über einen Einfluß dieser Banden auf die lichtelektrische Leitung soll daher an dieser Stelle nicht berichtet werden¹⁰.

Herrn Prof. Dr. R. W. POHL möchte ich für die freundliche Aufnahme in das Institut sowie für die Anregung zu dieser Arbeit danken. Herrn Prof. Dr. H. PICK bin ich für wertvolle Hilfe sehr zu Dank verpflichtet.

⁹ PICK, H.: Ann. Phys. **37**, 422 (1940).

¹⁰ Vgl. COLE, G. R., u. R. J. FRIAUF: Phys. Rev. **105**, 1464 (1957).

Aus dem Institut für Experimentelle und Angewandte Physik
der Universität Tübingen

Stehende Lichtwellen nach O. Wiener, elektronenmikroskopisch sichtbar gemacht

Von

G. MÖLLENSTEDT, R. SPEIDEL und W. KOCH

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 15. Juli 1957)

Es werden stehende Lichtwellen nach O. WIENER im Elektronenmikroskop sichtbar gemacht.

Eine gewöhnliche Glasplatte wird mit einer 1000 Å dicken Aluminiumschicht und einem ThF_4 -Keil bedampft. Durch Bestrahlung der Keiloberfläche mit 40 keV-Ionen bei einem Vakuum von 10^{-4} Torr und einer Ionenstromdichte von 10^{-1} Amp/cm² entsteht in wenigen Sekunden eine photoelektrisch wirksame Kohlenstoff-Sonde. Dieses Präparat dient als Kathode eines Elektronen-Emissionsmikroskops von 45 kV Betriebsspannung. Durch seitliche Einstrahlung von UV-Licht auf den etwa 1 mm langen Keil bildet sich vor dem Spiegel ein Feld stehender Wellen aus. Die Bäuche werden durch intensive Photoemission sichtbar. Neun Maxima und Minima sind weit getrennt zu erkennen.

Außer diesem Demonstrationsbeispiel wird ein Keil von 1400 μ Länge mit 28 genau vermessenen Stufen von je 80 Å Höhe hergestellt. Dadurch wird es möglich, Wellenlänge, Phasensprung und Intensitätsgewinn gegenüber der normalen Photoemission zu bestimmen. Der lichtelektrische Verstärkungsfaktor betrug z.B. bei Aluminium 3 und bei Gold 2,5. Ferner wird die optimale Dicke der lichtelektrischen Sonde von Gold und Aluminium, wenn sie sich im Schwingungsbauch befindet, bestimmt. Es ergab sich als optimale Dicke für Gold 10 Å und für Aluminium 40 Å.

Jedem Physiker ist der klassische Wienersche Versuch¹ zum Nachweis stehender Lichtwellen vertraut: Vor einem metallischen Spiegel bildet sich durch Überlagerung der einfallenden und der reflektierten Welle ein Feld stehender Wellen aus. Eine äußerst dünne Photoschicht ($D = \lambda/30$), unter flachem Winkel gegen die spiegelnde Fläche aufgestellt, wird an Orten des Schwingungsbauches des elektrischen Vektors geschwärzt. Dieser Versuch beeindruckt besonders durch seine Einfachheit und wird in der Geschichte der Physik immer seine Bedeutung behalten. Heute, nachdem 70 Jahre seit O. WIENERS Experiment verflossen sind, fragen wir, ob diese Erscheinung mit modernen Mitteln der Physik nicht deutlicher und vor allem quantitativer dargestellt werden kann.

¹ WIENER, O.: Ann. d. Phys. **40**, 203 (1890).

Die ersten Vorstöße in dieser Richtung wurden von H. E. IVES und TH. C. FRY² und später von W. KOSSEL und seinen Schülern³ unternommen. IVES und FRY dampften auf einen Platinspiegel einen Quarzkeil auf, der als Träger für eine äußerst dünne, lichtelektrisch wirksame Caesiumhaut diente. Eine schmale spaltförmige Lichtsonde einheitlicher Wellenlänge wurde im Vakuum über den Keil geführt und der Photostrom als Funktion von der Keildicke registriert.

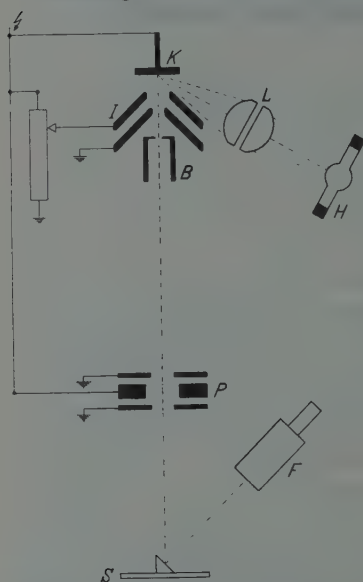


Fig. 1. Elektronen-Emissionsmikroskop zur Sichtbarmachung von stehenden Lichtwellen. K Kathode an -40 kV; H Hg-Höchstdruck-Lampe HBO 107; L Quarzoptik; I Immersionsobjektiv; B Blende; P Projektiv; S Leuchtschirm; F Einblickrohr $20\times$

Die Registrierkurve zeigte in der Tat Maxima und Minima, entsprechend den Schwingungsbäuchen und -knoten. Jedoch erlischt nach einer Wellenlänge die Intensitätskurve infolge Streuung und Absorption des Lichtes in dem nach heutigen Erfahrungen zu grobkörnig aufgedampften Quarzkeil. Die Verfasser sahen daher ihre Beobachtungen im wesentlichen als qualitativ an.

In den Jäger-Thorwartschen Experimenten wurden durch langsames Parallelbewegen einer (im Vergleich zur Wellenlänge $\lambda = 2482 \text{ \AA}$ sehr dünnen) lichtelektrisch empfindlichen Sonde die Knoten und Bäuche in dem Feld der stehenden Wellen abgetastet. Der beim Wandern der Sonde durch Knoten und Bäuche hervorgerufene Photostrom wechselnder Intensität wird durch Aufladung eines Elektrometers gemessen

und registriert. Eine große Zahl von Knoten und Bäuchen konnte registriert werden. Das Hauptinteresse dieser Experimente zielte auf das Studium des physikalischen Verhaltens eines solchen für Licht abstimmbaren Raumes, wie er von Grundspiegel und Sonde dargestellt wird. Sein Verhalten beleuchtet die begrifflichen Beziehungen zwischen Interferenz und Resonanzerscheinung.

In dem im folgenden beschriebenen Experiment wird wegen der Winzigkeit der Struktur des Wellenfeldes das Elektronenmikroskop zur Sichtbarmachung der stehenden Wellen vor der spiegelnden Fläche eingesetzt: Eine gewöhnliche Spiegelglasplatte wird mit einer etwa 1000 \AA

² IVES, H. E., u. TH. C. FRY: J. Opt. Soc. Amer. **1933**, 73.

³ JÄGER, H.: Ann. d. Phys. **34**, 280 (1939). — THORWART, W.: Optik **3**, 260 (1948).

dieken Aluminiumschicht und einem kontinuierlich ansteigenden, 1 mm langen Keil aus ThF_4 bedampft. Durch Beschuß mit Ionen von 40 kV Beschleunigungsspannung und 10^{-7} Amp/cm² Stromdichte bei einem Vakuum von $5 \cdot 10^{-4}$ Torr bildet sich nach einigen Sekunden auf der Oberfläche des Keils eine etwa 1 Å (gemittelt über die Oberfläche) dicke,

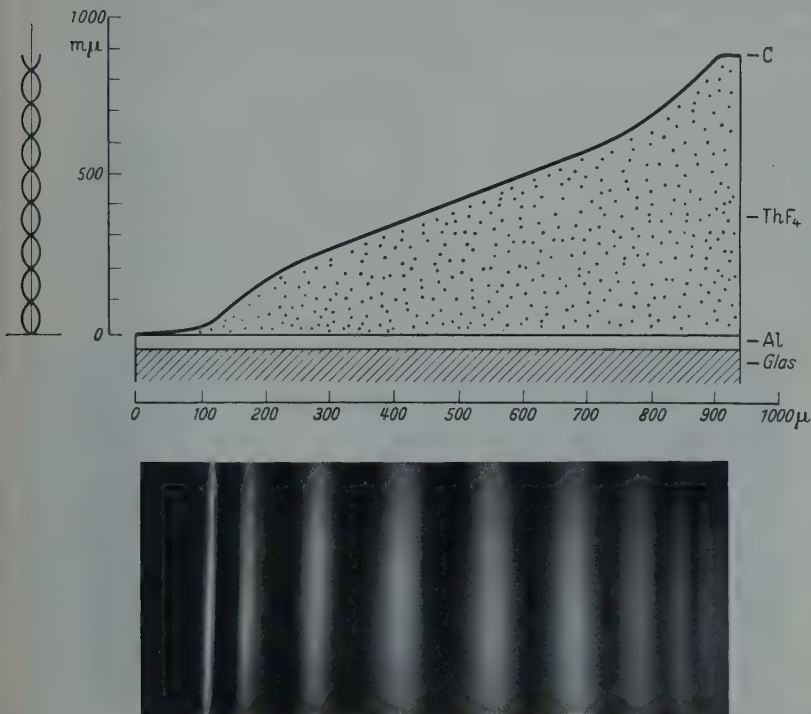


Fig. 2. Oben: ThF_4 -Keil auf verspiegeltem Glas mit lichtelektrischer Kohlenstoffsonde. Unten: Knoten und Bäuche des elektrischen Feldes, im Emissionsmikroskop sichtbar gemacht. $V = 77$

von Fettdämpfen herrührende Kohlenstoffschicht, die als lichtelektrische Sonde dient.

Zur Sichtbarmachung der stehenden Wellen wurde dieser Keil auf die Oberfläche der Kathode des in Fig. 1 dargestellten Elektronen-Emissionsmikroskops gebracht. Der Lichtbogen einer Hg-Höchstdrucklampe HBO 107 wird durch eine 5 cm dicke Quarzoptik auf den Keil abgebildet. Vor dem Aluminiumspiegel bildet sich ein Feld stehender Wellen aus. Die Oberfläche der Kohlenstoffsonde wird durch die ausgelösten Photoelektronen mittels Immersionsobjektiv und Projektiv zur Abbildung gebracht. Die Scharfstellung des Emissionsbildes kann durch das gewohnte lichtstarke Einblickrohr kontrolliert werden. Die Fig. 2

unten zeigt das Ergebnis. Maxima und Minima folgen in stattlicher Zahl aufeinander.

Wie aus der Zeichnung zu ersehen ist, werden an den Stellen, an denen ein Schwingungsbauch der stehenden Welle die Kohlenstoffsonde durchsetzt, die meisten Elektronen ausgelöst. Dazwischen an den Schwingungsknoten erhält man bei streng monochromatischer Strahlung keine Elektronen. Der Wechsel in den Abständen der hellen Linien

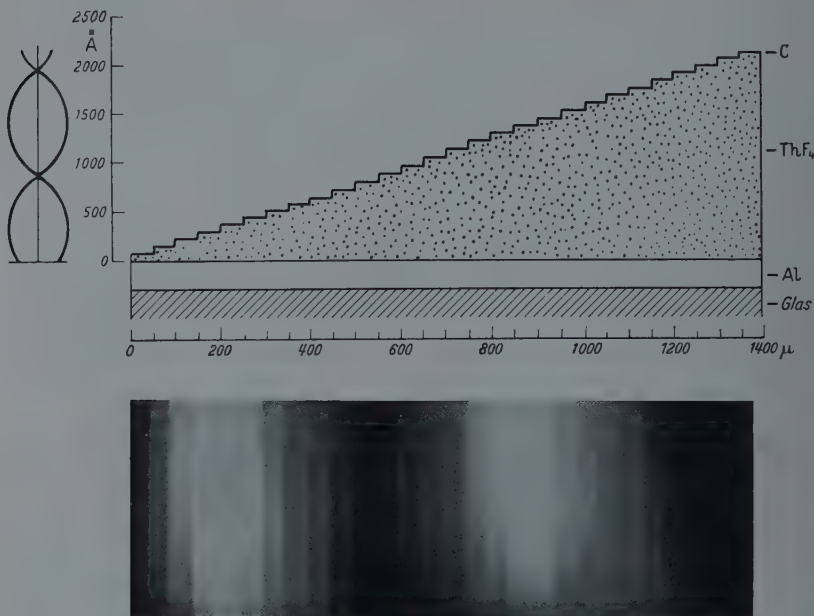


Fig. 3. Oben: Treppenförmiger ThF_4 -Keil auf verspiegeltem Glas mit lichtelektrischer Kohlenstoffsonde. Unten: Schwingungsknoten und -bäuche, im Emissionsmikroskop sichtbar gemacht. $V_e = 75$, $V_{\text{ges}} = 63$

wird durch die praktisch nie erreichbare Linearität eines Keils kontinuierlicher Dickenänderung bewirkt. Durch Änderung des Keilwinkels könnten prinzipiell noch mehr Maxima und Minima im Gesichtsfeld erscheinen.

Um dieses demonstrativ recht befriedigende Bild auch quantitativ auswertbar zu gestalten, wurden im nächsten Experiment die Versuchsbedingungen wesentlich verschärft. Statt des kontinuierlich ansteigenden Keils wurde ein exakt vermessener, treppenförmiger Keil von 1400μ Länge und 28 Stufen von je 80 \AA verwendet. Diese Dielektrikumstufen werden gleichzeitig, nur etwas breiter, in ein Interferenzfilter eingebettet. Die Farbverschiebung der einzelnen Stufen gegenüber dem Grundfilter wird mittels eines Spektralphotometers vermessen. Hieraus läßt ich

die Höhe der einzelnen Stufen auf 5 \AA genau bestimmen. Diese Methode der Dickenbestimmung von Dielektrika wurde von M. AUWÄRTER, R. HAEFER und P. RHEINBERGER entwickelt und für die Praxis benutzt. Durch Beschuß der Oberfläche dieses stufenförmigen Keils mit Ionen wurde wie vorher eine photoelektrische wirksame Kohlenstoff-

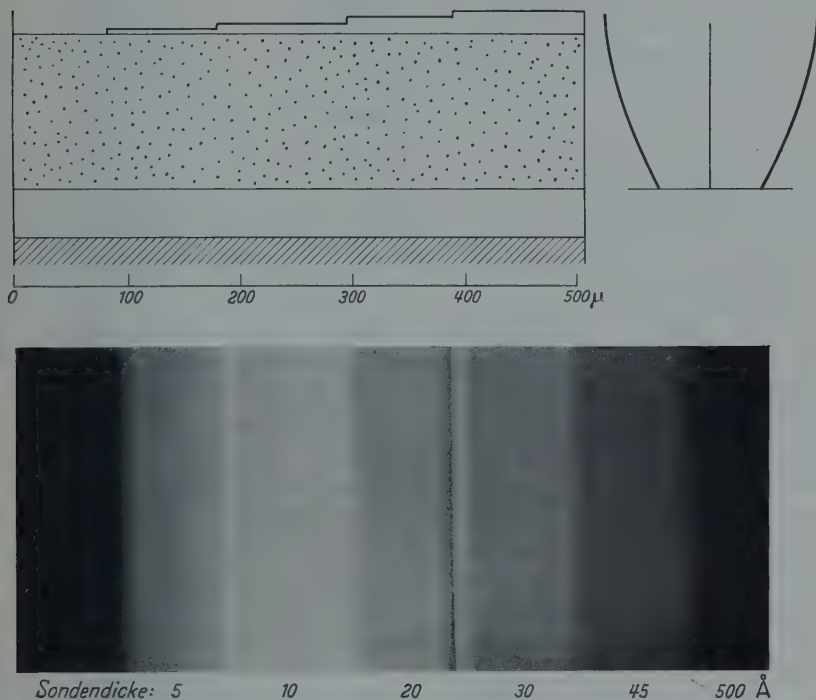


Fig. 4. Beispiel für die Bestimmung der photoelektrischen Emission in Abhängigkeit der Sondendicke. Als Sondenmaterial wurde Gold gewählt. Maximale Helligkeit erhält man bei 10 \AA Sondendicke, wie aus dem Emissionsbild zu entnehmen ist

schicht von 1 \AA erzeugt. Im Elektronenmikroskop zeigt sich jetzt das in Fig. 3 wiedergegebene Emissionsbild.

Die 1. und 2. Stufe maximaler Intensität (Schwingungsbäuche) lassen sich eindeutig herausfinden. Wir erhalten folgende quantitative Daten:

I. Länge der stehenden Welle: $\lambda_{\text{st}} = 2080 \text{ \AA}$ aus dem Abstand der beiden Schwingungsbäuche. Daraus berechnet sich unter Berücksichtigung des Einfallswinkels von etwa 60° und des Brechungsindex des ThF_4 für UV von $n = 1,5$ die eingestrahlte Wellenlänge zu $\lambda_e = 2550 \text{ \AA}$.

Dieser Wert ist trotz der zahlreichen Linien der HBO 107 gut verständlich, da von dem Spektrum des UV-Lampe infolge Absorption der 5 cm dicken Quarzoptik alle kürzeren Wellenlängen ab 2500 \AA die

lichtelektrische Sonde nicht erreichen. Auf Grund der photoelektrischen Grenzwellenlänge $\lambda_{\text{gr}} = 2700 \text{ \AA}$ der Kohlenstoff-Folie (entsprechend einer Austrittsarbeit von etwa 4,5 eV) ist das längerwellige Licht photoelektrisch unwirksam.

II. Aus der Dicke, bei der das I. Maximum (Schwingungsbauch) auftritt, läßt sich der Phasensprung der 2550 \AA -Welle bei Reflexion an Aluminium bestimmt. Er betrug: $\Delta = 124^\circ$.

III. Überraschend ist der Befund, daß trotz des unpolarisierten Lichtes solch schönes Streifensystem erzielt wurde. Eine genaue Untersuchung über den Einfluß der Polarisation ist im Gange.

IV. Um ein Urteil über die Abhängigkeit der Photoemission von der Dicke einer Sonde zu gewinnen, wurde, wie in Fig. 4 demonstriert, das Dielektrikum auf optimale Dicke eingestellt (Schwingungsbauch genau in der Oberfläche) und die Sonde in verschiedenen Dicken aufgedampft. Benutzt man z.B. Gold als Sonde, so erreicht die photoelektrische Ergiebigkeit bei 40 \AA maximale Intensität.

Die Intensität der 500 \AA -Stufe in Fig. 4 entspricht der normalen Photoemission des Goldes. Durch die stehende Lichtwelle und bei optimaler Sondendicke erhält man 2,5mal mehr Elektronen gegenüber der normalen Photoemission an Goldoberflächen. Für eine Aluminiumsonde betrug die optimale Dicke 40 \AA . Gegenüber der normalen Photoemission erhält man hier durch die stehende Lichtwelle 3mal mehr Elektronen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Research Corporation, New York, danken wir für freundliche Unterstützung.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a.M.

Über die Emission eines Hg-Hochdruckbogens im gesamten Ultrarot

Von

JOSEF BOHDANSKY

Mit 10 Figuren im Text

(Eingegangen am 20. Juli 1957)

Es wurde eine Quecksilberhochdrucklampe gebaut, mit der die Strahlung des Bogens im Bereich von 1 bis $16\ \mu$ und von 60 bis $320\ \mu$ experimentell untersucht werden konnte. Sowohl absolute Intensität wie Druckabhängigkeit (im Bereich von 300 bis 750 Torr) der spektral zerlegten Strahlung konnten bestimmt werden. Auf Grund der Strahlungseigenschaften des Bogens im Bereich von 4 bis $150\ \mu$, in dem die Emission des Bogens bisher nicht bekannt war, konnte auf einen Zusammenhang zwischen dem Bogenkontinuum im fernen Ultrarot und dem Kontinuum im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich geschlossen werden.

Die Emissionslampe

Die Emissionslampe, mit der alle Strahlungsmessungen durchgeführt wurden, ist in Fig. 1 dargestellt. Die Lampe ist aus Quarzglas gebaut. Der Durchmesser des Entladungsrohres beträgt 18 mm. Diese Lampe bietet die Möglichkeit, an die beiden Ansatzstutzen A_1 und A_2 in der angedeuteten Weise Fenster aufzukitten*. E_1 und E_2 sind zwei Wolfram-elektroden, die vakuumdicht eingeschmolzen sind. Im Betrieb war die Lampe bis zur Höhe H mit Quecksilber gefüllt. Der Bogen brannte zwischen der Anode E_1 und der Quecksilberkuppe (Feldkathode). E_2 diente lediglich als Stromzuführung. Die Verengung an der Stelle F fixierte den Brennfleck auf der Quecksilberkuppe und verhinderte so ein Schwanken des Bogens. Der Schliff S ermöglichte einen vakuumdichten Anschluß an ein Quecksilbervorratsgefäß, mit dem auch der Druck bei brennender Lampe gemessen werden konnte.

Die beiden Öfen O_1 und O_2 dienten zum Aufkitten der Fenster. Von den greifbaren Fenstermaterialien waren nur Steinsalz und kristalliner Quarz geeignet. Andere Materialien eigneten sich wegen der hohen thermischen Beanspruchung nicht. Als Kittmittel diente Silberchlorid. Die Güte der Kittung konnte durch Aufrauhnen der Kittflächen wesentlich erhöht werden. Waren die Fenster aufge kittet, mußte ihre

* Es war notwendig, die Lampe mit zwei einander gegenüberliegenden Fenstern zu versehen, da sonst die relativ intensive Quarzstrahlung (der Lampe) eine Bestimmung der Bogenstrahlung unmöglich gemacht hätte.

Temperatur ständig über 300°C gehalten werden, da bei tieferer Temperatur wegen der verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten von Fenster und Lampe die Fenster zersprangen.

Der Druckbereich, in dem Strahlungsmessungen mit der Lampe durchgeführt wurden, lag zwischen 300 und 750 Torr. Unter 300 Torr brannte der Bogen nicht mehr konstant. Die obere Grenze des Druckbereichs war durch den Schmelzpunkt des Kittmittels festgelegt.

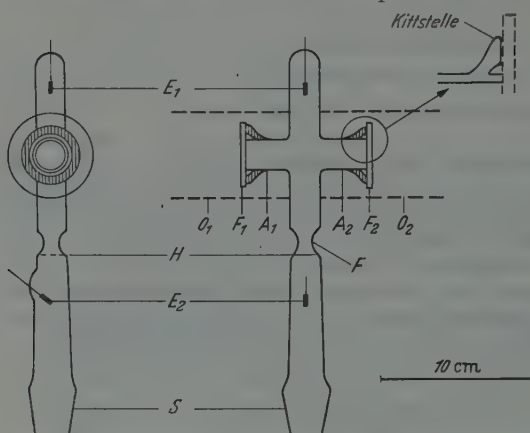


Fig. 1. Die Emissionslampe

Im eingebraunten Zustand hatte die Lampe folgende elektrische Eigenschaften:

Der Entladungsstrom war nahezu konstant und betrug 3,1 A. Zwischen Druck und Spannung bestand eine lineare Beziehung (bei 300 Torr 90 V, bei 700 Torr 130 V).

Bei allen Messungen die nun diskutiert werden sollen, sind als

Entladungsparameter Strom, Spannung und Druck angegeben. Die Darstellung der Meßergebnisse in Abhängigkeit der sonst üblichen Entladungsparameter „Leistung pro cm Bogensäule“, „Gradient der Entladung“ und „Quecksilbermenge pro cm Bogen“ konnte nicht durchgeführt werden, da diese Größen, bedingt durch die Konstruktion der Lampe, nur ungenau bestimmt werden konnten. Es wird jedoch an geeigneter Stelle eine Abschätzung dieser Größen gegeben.

Die Strahlungsmessungen selbst zerfallen in zwei Teile. Dies ist durch die verschiedenen Fenstermaterialien bedingt. So gestattete die Lampe, mit Steinsalzfenster versehen, eine Bestimmung der Bogenstrahlung im Bereich von 1 bis 16μ . Über 50μ konnte die Strahlung mit Hilfe der Fenster aus kristallinem Quarz bestimmt werden.

Die Strahlungsmessungen im nahen Ultrarot

Die Strahlungsmessungen im Bereich von 1 bis 16μ wurden mit der in Fig. 2 skizzierten Meßanordnung durchgeführt. In dieser Anordnung wird der Bogen B (die Bogenachse ist senkrecht zur Zeichenebene zu denken) oder die Öffnung eines schwarzen Strahlers S (falls sich der Planspiegel P im Strahlengang befindet) auf den Eintrittsspalt eines Ultrarot-Monochromators im Verhältnis 1:1 abgebildet. Das Öffnungs-

verhältnis der abbildenden Strahlen ist so gewählt, daß (rein geometrisch) keine Strahlung der Quarzwand in das Spektrometer gelangen kann. Alle Messungen wurden mit einem KBr-Prisma durchgeführt. Das relative Auflösungsvermögen $\Delta\lambda/\lambda$ lag bei allen Messungen zwischen $1/100$ und $1/50$.

Die Intensität der spektralzerlegten Strahlung wurde mit einer Wechsellichtanordnung gemessen [1], [2]. Moduliert wurde die Strahlung vor dem Eintrittsspalt mit einem Metallmodulator M (Modulationsfrequenz 12,5 Hz). Der Empfänger war ein trägheitsarmes Vakuumthermoelement der Physikalisch-technischen Werkstätten Wiesbaden-Dotzheim.

Der Messung unmittelbar zugänglich war die „Gesamtstrahlung“* der Lampe. Die Trennung der eigentlichen Bogenstrahlung von der Fensterstrahlung konnte durch Abschaltmessungen erreicht werden. Wenn man die brennende Lampe abschaltet, erlischt die Bogenstrahlung sofort, während die Fensterstrahlung wegen der thermischen Trägheit der Fenster langsam abklingt. Abschaltmessungen konnten mit relativ großer Genauigkeit durchgeführt werden, da wegen des trägheitsarmen Empfängers die Zeitkonstante der Anordnung (Verstärker) $3/4$ sec betrug. Als Anzeigegerät diente ein Oszillograph.

Eine Trennung der Linienstrahlung vom Bogenkontinuum brauchte über 5μ nicht durchgeführt zu werden, da das gemessene Spektrum der „Gesamtstrahlung“ keine Linienstruktur aufwies**. Ob hier keine Linienstrahlung vorhanden war, oder ob nur das Auflösungsvermögen der Meßanordnung zu gering war, um etwa vorhandene Linien erkennen zu können, kann nicht gesagt werden.

Unter 5μ waren die bekannten Hg-Linien deutlich zu erkennen. Eine Bestimmung des Bogenkontinuums unter 5μ war vor allem aus Intensitätsgründen schwierig. Die Bogenstrahlung war hier teilweise geringer als $1/10$ der Fensterstrahlung.

Im Bereich von 1 bis 5μ konnte nur eine obere Grenze der Intensität des ausgestrahlten Kontinuums bestimmt werden.

Im Bereich von 5 bis 16μ wurde das Bogenkontinuum für die Drucke 330, 500, 600 und 760 Torr bestimmt.

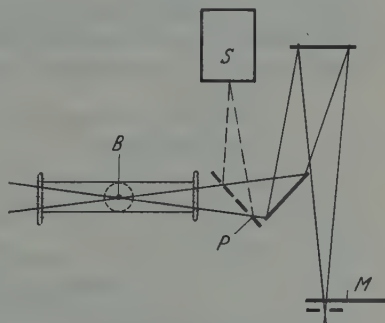


Fig. 2. Meßanordnung für die Messungen im nahen Ultraviolett

* Unter „Gesamtstrahlung“ sei im folgenden immer die spektralzerlegte Strahlung von Fenster plus Bogen verstanden (nicht etwa die unzerlegte Strahlung des Bogens).

** Abgesehen von einer andeutungsweise erkennbaren Linie bei $7,5\mu$.

In Fig. 3 sind alle Abschaltmessungen, die zur Bestimmung der Bogenstrahlung durchgeführt wurden, eingetragen. Fig. 3 gibt die spektrale Verteilung sowie die Druckabhängigkeit des Kontinuums wieder. Als Einheit auf der Ordinate ist die senkrecht zur Bogenachse in die Raumwinkeleinheit abgestrahlte Energie pro sec, pro Frequenzeinheit und pro cm^2 strahlende Bogenfläche* gewählt. Die Absolutwerte der Intensität wurden durch Vergleich mit der Strahlung eines schwarzen Körpers von 650°K gewonnen. Es sei hier bemerkt, daß durch die gewählte Geometrie der Anordnung bei den Messungen nur darauf zu achten war, daß sowohl das Bild des Bogens wie das des schwarzen Körpers den Eintrittsspalt überstrahlten, um die Messungen auf die gleiche Flächeneinheit beziehen zu können.

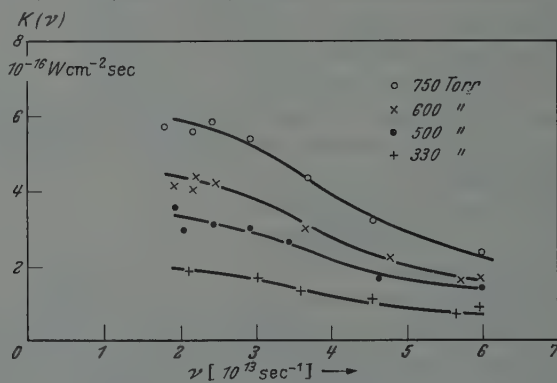


Fig. 3. Bogenkontinuum $K(\nu)$ im Intervall von 2 bis $6 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$ (5 bis 16μ) für den Druckbereich von 300 bis 750 Torr

Die Streuung der Meßpunkte beruht hauptsächlich auf der Schwierigkeit, den Bogen sauber zu reproduzieren und das Bogenkontinuum von der „Gesamtstrahlung“ zu trennen. Immerhin ist die Streuung noch so gering, daß aus der Lage der Meßpunkte auf den Verlauf des Bogenkontinuums noch gut geschlossen werden kann. Die Kurven geben den Verlauf in der Frequenzskala wieder. Diese für den Experimentator etwas ungewohnte Darstellung hat hier den Vorteil der größeren Übersichtlichkeit.

Zur Entscheidung der Frage, ob der Bogen als Strahlungsquelle im Bereich von 5 bis 15μ brauchbar ist, wurde die Bogenstrahlung mit der Strahlung eines schwarzen Körpers von 650°K verglichen. Es ergab sich für das Verhältnis von Bogenstrahlung zu schwarzer Strahlung $0,2$ bis $0,3$, d.h. der Bogen ist im Gebiet von 5 bis 16μ als Strahlungsquelle nicht geeignet.

* Diese Einheit ergibt sich zwanglos aus den Vergleichsmessungen mit dem schwarzen Strahler. Unter 1 cm^2 strahlender Bogenfläche ist 1 cm^2 des auf eine Ebene projizierten Bogens zu verstehen.

Eine weitere Frage, die sowohl vom experimentellen wie vom theoretischen Standpunkt aus wichtig ist, ist die Frage nach der Druckabhängigkeit der Bogenstrahlung. Zunächst kann man feststellen, daß die relative Spektralverteilung

$K(\nu)$ relativ im Bereich von 300 bis 750 Torr druckunabhängig ist. Multipliziert man nämlich die Kurven aus Fig. 3 mit je einem Faktor, der so gewählt ist, daß die Ordinatenwerte aller Kurven für eine Frequenz gleich werden, so fallen die Kurven in ihrem ganzen Verlauf zusammen.

In Fig. 4 ist dies durchgeführt. In dieser Figur sind noch einmal alle Meßpunkte eingetragen, um zu zeigen, daß die Punkte, die jeweils zum gleichen Druck gehören, um die gemeinsame Kurve streuen.

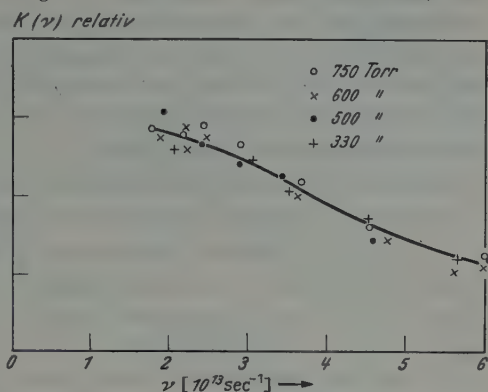


Fig. 4. Druckabhängigkeit der relativen Spektralverteilung

Eine genauere Untersuchung der Druckabhängigkeit konnte auf Grund des oben erwähnten Sachverhaltes auf eine Wellenlänge beschränkt werden. Am günstigsten für die Messungen war eine Wellenlänge von $11,5 \mu$, da hier der Anteil der Bogenstrahlung an der „Gesamtstrahlung“ relativ groß war (etwa 30%).

Fig. 5 gibt das Ergebnis dieser Messungen wieder. Die einzelnen Meßpunkte wurden durch Abschaltmessungen gewonnen. Die Kurve in Fig. 5 gibt zwar ein charakteristisches Verhalten der Lampe wieder, sie bildet aber keine gute Grundlage für die Diskussion der allgemeinen Zusammenhänge zwischen Druck und Bogenstrahlung, da die Gestalt der Kurve auch von der für jeden Lampentyp etwas verschiedenen Temperaturverteilung mitbestimmt wird. Um sich ein genaueres Bild von der Druckabhängigkeit allein zu verschaffen, kann man (wie ELENBAAS [3] in seinem Buche näher ausführt) die Temperaturverteilung weitgehend eliminieren, indem man den Quotienten aus Kontinuumsstrahlung und Linienstrahlung (einer nicht

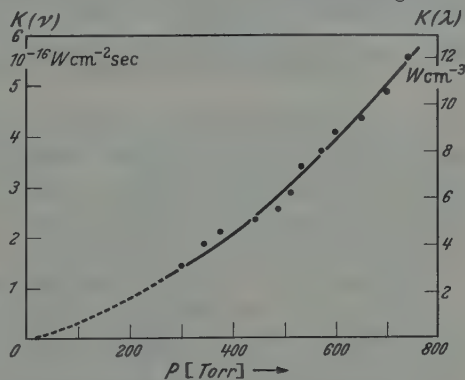


Fig. 5. Druckabhängigkeit des Bogenkontinuums bei $11,5 \mu$

reabsorbierenden Linie bei gleichen Entladungsbedingungen) bildet. Die Druckabhängigkeit dieses Quotienten gibt Aufschluß über die Druckabhängigkeit des Kontinuums.

In Fig. 6 ist die Druckabhängigkeit dieses Quotienten eingetragen. Als Vergleichslinie wurde die Ultrarotlinie $1,014 \mu$ gewählt. Diese Linie zeigt, wie in einem Vergleich mit den Linien um $1,7 \mu^*$ festgestellt werden konnte, keine Reabsorption. Die Intensität der Linie $1,014 \mu$ war besonders bequem zu messen.

Aus Fig. 6 ist ersichtlich, daß der Quotient $K(11,5)/L(1,014)$ linear vom Druck abhängt. Berücksichtigt man, daß die Linienstrahlung

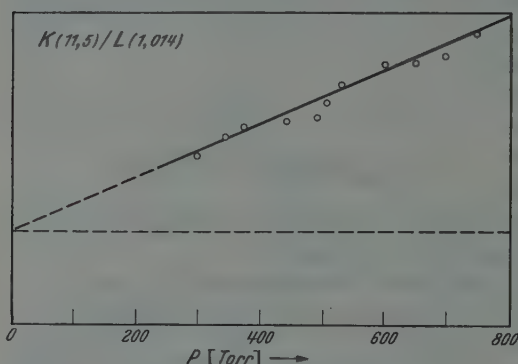


Fig. 6. Druckabhängigkeit des Bogenkontinuums verglichen mit der Druckabhängigkeit der Linie $1,014 \mu$.

druckproportional ist, so kann aus Fig. 6 gefolgert werden, daß die Druckabhängigkeit der Strahlung aus einem drucklinearen und einem druckquadratischen Glied besteht. (Der drucklineare Anteil wird durch den Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinatenachse gegeben.) Dies ist die gleiche Abhängigkeit, wie

sie für das sichtbare und ultraviolette Kontinuum** von F. RÖSSLER [4] und W. ELENBAAS [5] gefunden wurde. Eine solche Übereinstimmung der Druckabhängigkeit macht es wahrscheinlich, daß die Strahlung in diesem Bereich auf dem gleichen Mechanismus beruht wie das Emissionskontinuum im Bereich von 1 bis $0,2 \mu$.

Um einen rohen Vergleich mit den Messungen von F. RÖSSLER [6] anstellen zu können, wurde im Bereich von 1 bis 5μ das Bogenkontinuum (bei 760 Torr) bestimmt. Es ergab sich für $K(\nu)$ als obere Grenze in diesem Bereich $6 \cdot 10^{-16} \text{ W cm}^{-2} \text{ sec}$. (Da die Abschätzung sehr ungenau ist, kann der wahre Wert durchaus um einen Faktor 2 kleiner sein.) F. RÖSSLER [6] führte die Strahlungsmessungen an einer UV-Normallampe aus. Da die UV-Normallampe etwa die gleichen Entladungsparameter „Leistung pro cm Bogen“ (P), „Quecksilbermenge pro cm Bogen“ (m) und Rohrdurchmesser (d) hat wie unsere

* Das Ausgangsniveau dieser Linien liegt so hoch, daß sicher keine Reabsorption auftritt.

** Ausgenommen das Kontinuum in der Umgebung der Resonanzlinie 2537 , welches als Übergang zwischen zwei van der Waals-Molekülzuständen bereits bekannt ist.

Hg-Hochdruckentladung bei einem Druck von 700 Torr*, sollten, wie aus den Ausführungen von W. ELENBAAS [3] hervorgeht, im groben die Strahlungseigenschaften beider Lampen gleich sein. Vergleicht man $K(\nu)$ für $\nu = 2 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-1}$ bei beiden Lampen, ergibt sich aus den Messungen von F. RÖSSLER $K(\nu) = 8 \cdot 10^{-16} \text{ W cm}^{-2} \text{ sec}^{**}$, während die Abschätzung für $K(\nu)$ unserer Bogenstrahlung $6 \cdot 10^{-16} \text{ W cm}^{-2} \text{ sec}$ ergab. Man kann also zumindest größenordnungsmäßig eine Übereinstimmung feststellen. Der steile Anstieg von $K(\nu)$, den F. RÖSSLER (Z. Physik, Bd. 133, Fig. 1, S. 82) gefunden hat, scheint jedoch aus den vorliegenden Messungen nicht zu folgen.

Die Messungen im fernen Ultrarot

Die Messungen im fernen Ultrarot wurden (bis auf eine Messung bei 320μ) mit einer Reststrahlanordnung durchgeführt. Die Lampe war bei allen Messungen mit Fenstern aus kristallinem Quarz (1,4 mm dick) versehen. Der Bogen wurde über ein Zwischenbild und drei Reststrahlreflexionen auf ein trägheitsarmes Bolometer im Verhältnis 3:1 verkleinert abgebildet. Die Strahlungsmessungen wurden in einer Wechsellichtanordnung durchgeführt, wobei die Modulation mit einem Glasmodulator (0,1 mm dick) erfolgte. An die Stelle der Lampe konnte bei Vergleichsmessungen ein schwarzer Strahler gebracht werden. Außer dem Bolometerfenster (0,4 mm kristalliner Quarz) befanden sich zwei Lupolenfilter*** (1 mm) im Strahlengang. Der Bereich, in dem Strahlungsmessungen durchgeführt wurden, war einmal durch die Absorption von kristallinem Quarz und zum anderen durch die vorhandenen Reststrahlsubstanzen begrenzt. Die Absorption von kristallinem

Tabelle 1. Durchlässigkeit (Absorptions- plus Reflexionsverluste) von kristallinem Quarz bei 370° C (Dicke 1,4 mm)

Reststrahl-Anordnung	$\lambda (\mu)$	D (%)
3 NaCl-Reflexionen	52	10
3 KCl-Reflexionen	64	20
2 TiCl + 1 KJ-Reflexion . .	95	38
3 TiCl-Reflexionen	105	45
3 TlBr-Reflexionen	140	60

Quarz ist, wie H. RUBENS und G. HERTZ [7] schon feststellten, temperaturabhängig. In einer gesonderten Messung wurde daher zunächst die Durchlässigkeit der Fenster bei der Betriebstemperatur von 370° C bestimmt. Die Messungen wurden für alle in Frage kommenden Reststrahlen durchgeführt. In Tabelle 1 ist das Ergebnis der Messungen eingetragen.

* UV-Normal	unsere Entladung	} nur grob geschätzt
$P = 22 \text{ W/cm}$	$P = 28 \text{ W/cm}$	
$m = 3,7 \text{ mg/cm}$	$m = 4 \text{ mg/cm}$	
$d = 1,8 \text{ cm}$	$d = 1,8 \text{ cm}$	

** Dieser Wert ergibt sich, wenn man das Meßergebnis von F. RÖSSLER auf die in dieser Arbeit benutzten Einheiten umrechnet. In die Umrechnung gehen ein; Bogenlänge 8 cm, Bogenbreite 0,5 cm.

*** Lupolen ist eine von der BASF geführte Bezeichnung für Polyäthylen.

Für die Wellenlängen $95\ \mu$, $105\ \mu$ und $140\ \mu$ konnte die Druckabhängigkeit der Strahlung (bei konstantem Strom $3,1\ \text{A}$) bestimmt werden. Als Reststrahlplatten wurden für diese Messungen Glasplatten, auf denen die Reststrahlschubstanzen (KJ , TlBr und TlCl) aufgedampft waren, benützt. Der Schwerpunkt der Strahlung konnte an Hand von Filtermessungen bestimmt werden. Fig. 7a—c gibt die durch Abschaltmessungen bestimmte Druckabhängigkeit des Bogenkontinuums

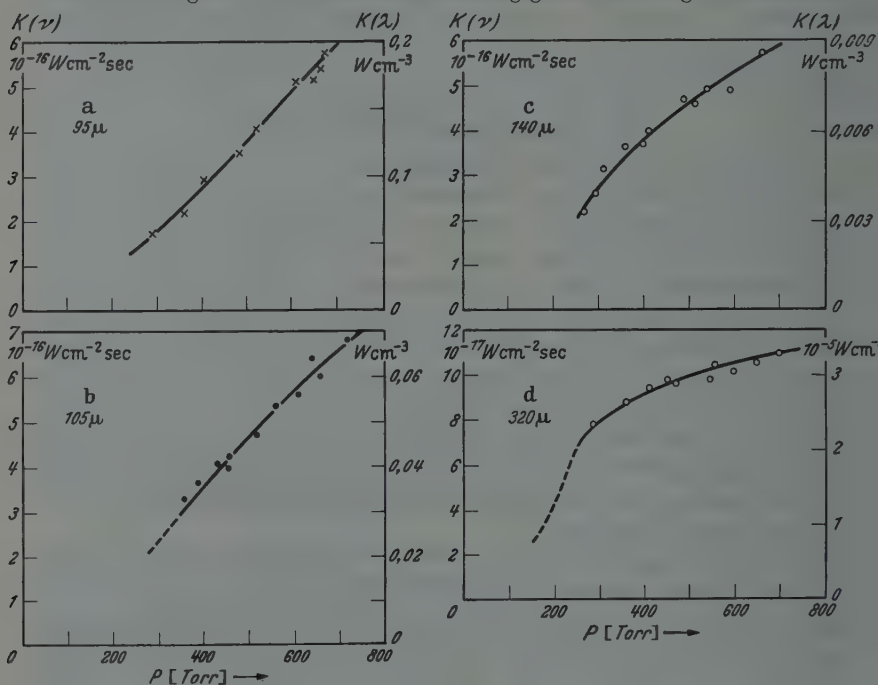


Fig. 7. Druckabhängigkeit des Kontinuums bei den Wellenlängen 95 , 105 , 140 und $320\ \mu$

für die Wellenlängen $95\ \mu$, $105\ \mu$ und $140\ \mu$ wieder. Die Einheit der Ordinate ist die gleiche wie bei den Messungen im nahen Ultrarot. Die absolute Intensität wurde unter Berücksichtigung der Fensterabsorption durch Vergleich mit einem schwarzen Strahler von 400°C gewonnen.

Eine Bestimmung der absoluten Intensität birgt einige Schwierigkeiten, die hauptsächlich darauf beruhen, daß der bei Reststrahlanordnungen ausgesonderte Spektralbereich relativ breit ist. Die spektrale Verteilung der ausgesonderten Strahlung hängt in einem solchen Falle stark von der spektralen Verteilung des Strahlers ab. Haben zwei Strahler, die verglichen werden sollen, stark verschiedene spektrale Verteilung, so kann nicht einfach aus der gemessenen Intensität auf die

spektrale Intensität geschlossen werden. Da im Falle des schwarzen Körpers und der Hg-Hochdrucklampe die spektrale Verteilung beider Strahler sehr verschieden ist (im Bereich $\lambda < 140 \mu$), wie sich aus den Messungen ergab, konnte die spektrale Intensität der Bogenemission nur auf schätzungsweise 20% genau bestimmt werden. Die Fehler innerhalb einer Meßreihe sind, wie aus der Streuung der Meßpunkte hervorgeht, sehr viel geringer.

Neben diesen Messungen wurden noch Reststrahlungsmessungen mit Steinsalz- und Kaliumchlorid-Platten durchgeführt. Im Falle der Steinsalz-Reflexionen war selbst bei einem Druck von 700 Torr (in der Lampe) wegen der hohen Fensterabsorption eine Bogenstrahlung nicht nachweisbar.

Durch Abschaltmessungen bei 64μ konnte die Bogenstrahlung bei einem Druck von 700 Torr gemessen werden. Es ergab sich für $K(\nu)$ der Wert von $5,5 \cdot 10^{-16} \text{ W cm}^{-2} \text{ sec}$. Die Druckabhängigkeit konnte jedoch auch hier nicht gemessen werden, da bei niedrigerem Druck die Bogenstrahlung zu schwach war.

Die bisher diskutierten Messungen liegen im Absorptionsbereich von geschmolzenem Quarz. Die Bogenstrahlung in diesem Spektralgebiet war daher nicht bekannt. Um aber auch im fernen Ultrarot Vergleichsmöglichkeiten mit Messungen von W. DAHLKE [8] und B. KOCH [9] zu haben, wurde nach der Quarzlinsen-Methode [zusätzlich Paraffin-Rußfilter (4 mm) plus 4 mm geschmolzener Quarz] eine Strahlungsmessung bei 320μ durchgeführt. Fig. 7d enthält die durch Abschaltmessungen bestimmte Bogenstrahlung in Abhängigkeit vom Druck. Die Absolutwerte wurden im Vergleich mit einem schwarzen Strahler von 500° C gewonnen.

Um einen Vergleich mit den Messungen von W. DAHLKE [8] und B. KOCH [9] durchführen zu können, charakterisiert man die emittierte Strahlung am besten durch die Temperatur eines schwarzen Körpers, der bei dieser Temperatur gleich intensiv strahlt. Für die Bogenstrahlung bei 700 Torr ergibt sich ein Wert von etwa 4000° K . Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit den Messungen von W. DAHLKE [8], während B. KOCH [9] bei seinen Messungen zu geringeren Intensitäten kommt. An Hand der vorliegenden Messungen (Fig. 7a—d), der Messungen von W. DAHLKE [8] und der Bestimmung der Bogenstrahlung bei 64μ kann man den ungefähren Verlauf des Bogenkontinuums (Dampfdruck 700 Torr) von 50 bis 400μ angeben (Fig. 8). Zum Vergleich ist in der gleichen Darstellung die schwarze Strahlung von 2000° K eingetragen (was der Strahlung der gebräuchlichsten Strahlungsquellen unter 150μ entspricht). Die Kurve „Bogenstrahlung ohne Selbstabsorption“ wird noch später verständlich.

Aus Fig. 8 ist zu entnehmen, daß der Bogen ab $95\ \mu$ kräftiger emittiert als die Strahlenquellen, die im Bereich $\lambda < 150\ \mu$ meist sonst zur Verfügung stehen. Um dies deutlicher zu machen, wurde in Tabelle 2 für die gemessenen Wellenlängen

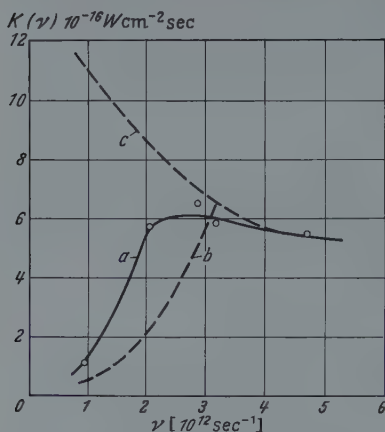


Fig. 8. Kurve a Bogenkontinuum im Bereich 1 bis $5 \cdot 10^{13}$ Hz (60 bis $300\ \mu$) 700 Torr; Kurve b Schwarze Strahlung von 2000°K ; Kurve c Bogenstrahlung ohne Selbstabsorption

Tabelle 2. Bogenstrahlung, charakterisiert durch die schwarze Temperatur

λ in μ	T in $^\circ\text{K}$
64	900
95	2000
105	3000
140	4000
320	4000

die Temperatur eines schwarzen Strahlers, der bei den angegebenen Wellenlängen gleich intensiv strahlt, eingetragen. Neben der größeren Strahlungsintensität hat der Bogen als Strahlungsquelle noch den Vor-

teil, einen geringen Anteil der kurzwelligen Strahlung zu emittieren (s. Fig. 8). Es sei hier darauf hingewiesen, daß der Bogen auch unter

$K(\nu)$ relativ

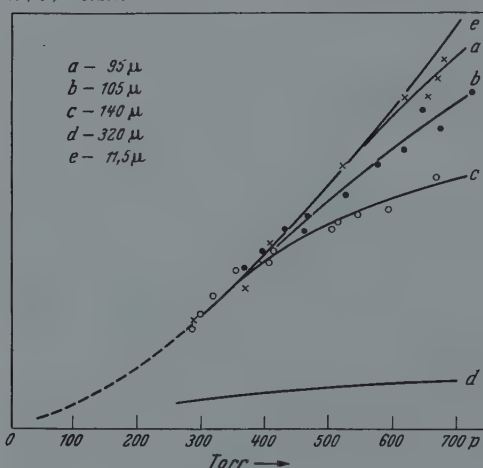


Fig. 9. Vergleich der Druckabhängigkeit bei verschiedenen Wellenlängen

Aus Fig. 7 ist ersichtlich, daß die Druckabhängigkeit der Strahlung nicht mehr unabhängig von der Wellenlänge ist, da die einzelnen Kurven a bis d in ihrer Form stark verschieden sind. Um die folgenden Ausführungen besser zu illustrieren, sind in Fig. 9 noch

einmal die Kurven aus Fig. 7 zusammengefaßt. Dabei ist jede Kurve so mit einem Faktor multipliziert, daß sie sich in ihrem unteren Verlauf möglichst gut der Kurve e anpaßt. Kurve e gibt die Druckabhängigkeit

der Strahlung im nahen Ultrarot wieder. (Kurve d konnte nur durch grobe Abschätzung eingezeichnet werden, da keine Möglichkeit der Anpassung gegeben ist.) Aus Fig. 9 ist zu entnehmen, daß Kurve a sich der Kurve e bis etwa 600 Torr gut anschmiegt. Die Abweichung der anderen Kurven wird mit steigender Wellenlänge größer. Da auch, wie B. KOCH [9] feststellen konnte, die Bogenabsorption mit steigender Wellenlänge zunimmt, lag es nahe, die Abweichungen der einzelnen Kurven von Kurve e als den Einfluß der Selbstabsorption zu deuten. Diese Deutung konnte quantitativ untermauert werden. An Hand des Kanalmodells [10] wurde nämlich der Einfluß der Selbstabsorption berechnet und mit der Abweichung der einzelnen Kurven von Kurve e verglichen.

Der Rechnung wurden folgende Annahmen zugrunde gelegt:

1. Kurve e (Fig. 10) gibt die Strahlung ohne Selbstabsorption wieder (und wird als gültig für alle Wellenlängen angesehen).

2. Die effektive Temperatur im Kanal ist 5300°K (nach W. ELENBAAS [3] ein plausibler Wert).

3. Die Bogenabsorption ist $a(\nu) = k_0(\nu)/S(\nu, T_{\text{eff}})$.
 $k_0(\nu)$ Bogenemission pro cm^3 .

$S(\nu, T_{\text{eff}})$ schwarze Strahlung bei der effektiven Temperatur. (Diese Beziehung folgt aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, wenn man fehlende Reflexion voraussetzt. Ihr liegt kein spezielles Modell der Emission zugrunde.)

4. Der Durchmesser des Kanals ist 6 mm, der auf das Bolometer abgebildete Teil des Bogens ist 4 mm breit.

Um einfacher rechnen zu können, wurde eine mittlere Dicke l des strahlenden Bogens eingeführt. Da diese Größe, wie die Rechnung zeigt, wieder eliminiert werden konnte, war ihre Bestimmung überflüssig. Die Strahlung des Bogens (pro cm^2 strahlender Fläche) ist

$$K(\nu) = \int_0^l k_0(\nu) \cdot e^{-a(\nu) \cdot s} \cdot ds.$$

$$K(\nu) = \frac{k_0}{a(\nu)} \cdot (1 - e^{-a(\nu) \cdot l}).$$

Da $a(\nu) = \frac{k_0(\nu)}{S(\nu)}$ ist und man für die Bogenstrahlung ohne Selbstabsorption schreiben kann

$$K_0(\nu) = k_0(\nu) \cdot l,$$

folgt weiter

$$K(\nu) = K_0(\nu) \cdot \frac{1 - e^{-K_0(\nu)/S(\nu)}}{K_0(\nu)/S(\nu)},$$

$$\frac{K(\nu)}{K_0(\nu)} = \frac{1 - e^{-K_0(\nu)/S(\nu)}}{K_0(\nu)/S(\nu)}.$$

Da sowohl $K_0(\nu)$ (durch Fig. 9 in Verbindung mit Fig. 7) gegeben ist als auch die schwarze Strahlung berechnet werden kann, kann man das Verhältnis „Bogenstrahlung mit Selbstabsorption“ zu „Bogenstrahlung ohne Selbstabsorption“ berechnen. Andererseits kann dieses Verhältnis aus Fig. 9 bestimmt werden. In Tabelle 3 sind diese Werte für die verschiedenen Wellenlängen gegenübergestellt. Sie beziehen sich auf die Bogenstrahlung bei einem Druck von 700 Torr. Aus Tabelle 3 ist zu ersehen, daß die Abweichungen der Kurven *a* bis *c* von Kurve *e* auch quantitativ durch Selbstabsorption erklärt werden kann.

Da Kurve *e* (Fig. 9) die Druckabhängigkeit im nahen Ultrarot (und damit auch im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich) wieder-

Tabelle 3. Zur Selbstabsorption des Bogens im fernen Ultrarot

λ in μ	K/K_0 (rechn.)	K/K_0 (exp.)
95	0,86	0,92
105	0,76	0,79
140	0,60	0,62

gibt, kann man aus vorausgegangener Überlegung folgern, daß die nicht durch Selbstabsorption modifizierte Strahlung im fernen Ultrarot die gleiche Druckabhängigkeit zeigen würde, wie sie das Emissionskontinuum in allen anderen Spektralbereichen besitzt. In Fig. 8 ist das Spektrum der Bogenstrahlung, wie es sich ohne Selbstabsorption ergeben würde, eingezeichnet. Das Emissionskontinuum würde demzufolge über 100μ stark ansteigen (in der $K(\nu)$ -Darstellung).

Druckabhängigkeit sowie spektrale Verteilung der Strahlung ohne Selbstabsorption lassen Rückschlüsse auf den Strahlungsmechanismus zu.

Da die Druckabhängigkeit des Kontinuums in allen Spektralbereichen die gleiche ist, hat man guten Grund anzunehmen, daß die Strahlung in allen Bereichen von den gleichen Emissionsträgern emittiert wird. Diese Vermutung hatte schon F. RÖSSLER [11], der die Strahlung im fernen Ultrarot wie in allen anderen Spektralbereichen als Quasimolekülstrahlung deutete. Die gefundene Druckabhängigkeit würde diese Deutung stützen. Allerdings bestehen ernste Bedenken gegen eine quantitative Brauchbarkeit [12] der Theorie der Quasimolekülstrahlung.

Dagegen spricht der Anstieg der Spektralfunktion $K_0(\nu)$ (Strahlung ohne Selbstabsorption) mehr für die Auffassung von G. HETTNER [13], der die Emission im fernen Ultrarot als Bremsstrahlung thermischer Elektronen erklärt. Wie nämlich K. KUMMERER [14] in einer kürzlich erschienenen Arbeit zeigen konnte, steigt das Bremskontinuum thermischer Elektronen über 100μ ($\lambda > 100 \mu$) stark an, was den Verlauf von $K_0(\nu)$ erklären würde. Die Druckabhängigkeit kann jedoch im Rahmen dieser Theorie nicht erklärt werden.

Fig. 10 gibt das Emissionskontinuum des Bogens, wie es sich aus den Messungen im nahen und fernen Ultrarot bei einem Druck von 700 Torr ergibt, wieder. Der nicht zugängliche Bereich zwischen $5 \cdot 10^{12}$ bis $2 \cdot 10^{13}$ Hz (60 bis 16μ) ist in plausibler Weise ergänzt.

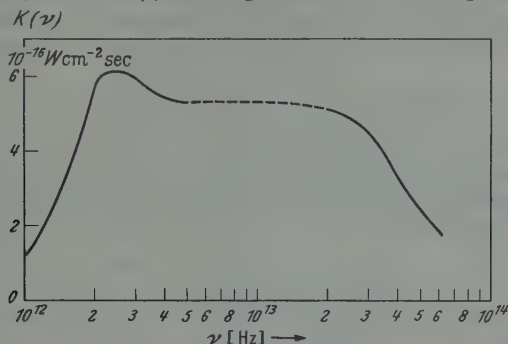


Fig. 10. Das Bogenkontinuum im Bereich 10^{12} bis $6 \cdot 10^{13}$ Hz (300 bis 5μ)

Zusammenfassung

Es gelang, eine Hg-Hochdrucklampe zu bauen, die es gestattete, Fenster aus Steinsalz und kristallinem Quarz aufzukitten. Mit Hilfe dieser Lampe konnte das bisher nicht bekannte Bogenkontinuum im Spektralbereich von 5 bis 16μ und von 60 bis 320μ experimentell untersucht werden.

Im einzelnen wurden folgende Messungen durchgeführt:

1. Es wurde die absolute Strahlungsintensität im Spektralbereich von 5 bis 16μ (Steinsalzfenster) und von 50 bis 150μ (Fenster aus kristallinem Quarz) durch Vergleich mit einem schwarzen Strahler bestimmt.

2. In beiden Spektralbereichen wurde die Druckabhängigkeit der Strahlung untersucht. (Druckbereich von 300 bis 750 Torr.)

Die Auswertung der Messungen ergab:

a) Der Hg-Hochdruckbogen strahlt im Bereich über 90μ ($\lambda > 90 \mu$) intensiver als die im ultraroten Bereich gebräuchlichen Strahlungsquellen. Die vorliegenden Messungen lassen erwarten, daß bei noch höherem Dampfdruck (über 700 Torr) der Bogen auch im Bereich unter 90μ eine gute Strahlungsquelle sein müßte, falls es gelingt, die dadurch gegebenen technischen Schwierigkeiten zu meistern.

b) Die Druckabhängigkeit der Strahlung ist unabhängig von der Wellenlänge und in beiden Spektralbereichen gleich. Sie entspricht auch der Druckabhängigkeit des Kontinuums im sichtbaren und ultraviolett Spektralbereich. Im Bereich über 100μ wird sie allerdings durch die einsetzende Selbstabsorption des Bogens modifiziert.

c) Der Einfluß der Selbstabsorption im Bereich über 100 μ konnte bestimmt werden.

Die gleiche Druckabhängigkeit des Kontinuums in den verschiedenen Spektralbereichen deutet auf einen gemeinsamen Ursprung der Emission hin. Dies kann als das wesentlichste Ergebnis im Hinblick auf ein theoretisches Verständnis der Emission angesehen werden.

Diese Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. M. CZERNY durchgeführt. Für die Problemstellung sowie für sein stetes förderndes Interesse möchte ich Herrn Prof. M. CZERNY sehr danken. Ferner möchte ich danken Herrn Prof. G. HETTNER und Herrn Dr. habil. F. RÖSSLER für wertvolle Diskussionen, der Quarzlampengesellschaft Hanau für den Bau der Emissionslampe und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die mir gewährte finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] GENZEL, L., u. N. NEUROTH: Z. Physik **134**, 127 (1953). — [2] GENZEL, L., u. W. ECKHARDT: Z. Physik **139**, 578 (1954). — [3] ELENBAAS, W.: The High Pressure Mercury Vapour Discharge. Amsterdam 1951. — [4] RÖSSLER, F.: Z. Physik **122**, 185 (1944). — [5] ELENBAAS, W.: Physica, Haag **4**, 413 (1937). — [6] RÖSSLER, F.: Z. Physik **133**, 82 (1952). — [7] RUBENS, H., u. G. HERTZ: Berl. Ber. **1912**, 256. — [8] DAHLKE, W.: Z. Physik **114**, 205, 672 (1940); **115**, 1 (1940). — [9] KOCH, B.: Ann. Phys. **33**, 335 (1938). — [10] WEIZEL, W., u. R. ROMPE: Theorie der Lichtbögen und Funken. Leipzig 1949. — [11] RÖSSLER, F.: Z. Physik **139**, 56 (1954). — [12] WESTPFAHL, K.: Z. Physik **140**, 414 (1955). — [13] HETTNER, G.: Z. Physik **131**, 385 (1951). — [14] KUMMERER, K.: Z. Physik **147**, 373 (1957).

Errata

G. P. SRIVASTAVA: Electric susceptibility of ethyl chloride in the centimetre region. Bd. 148, S. 242—247 (1957)

Page 246 Line 17 (in the centre of the page)

Correct equation is

$$\delta T = K_1 + \frac{K_2}{T} + \frac{K_3}{T^{5/2}}$$

instead of

$$\delta T = K_1 + \frac{K_2}{T^2} + \frac{K_3}{T^{5/2}}.$$

Der Ablauf einer elektrischen Drahtexplosion, mit Hilfe der Kerr-Zellen-Kamera untersucht *

Von

WERNER MÜLLER **

Mit 16 Figuren im Text

(Eingegangen am 26. Juni 1957)

Die elektrische Explosion dünner Kupferdrähte wird mit Hilfe eines Kerr-Zellen-Verschlusses schlierenoptisch untersucht. Mit einer Belichtungszeit von $0,25\ \mu\text{s}$ werden Reihen von Einzelbildern im Maßstab 1:1 und 1:8 hergestellt, die den Ablauf des Vorgangs in seinen einzelnen Abschnitten zeigen. Neue Erkenntnisse werden daraus für die Zündung der Stoßbogenentladung und für die Stoßwellenvorgänge gewonnen.

Einleitung

Im folgenden wird über Untersuchungen der elektrischen Explosion dünner Metalldrähte berichtet. Die Fig. 1 erläutert den Vorgang: Der Kondensator C ist zu einer hohen Spannung aufgeladen. Er kann über die Schaltfunkenstrecke E und den dünnen Metalldraht G kurzgeschlossen werden. Nach Zündung der Schaltfunkenstrecke steigt am Draht G die Spannung in etwa 10^{-7} sec entsprechend den elektrischen Daten des Kreises an, wobei die Selbstinduktion eine wesentliche Rolle spielt. Der Draht G verdampft explosionsartig mit lautem Knall und extrem hellem Blitz.

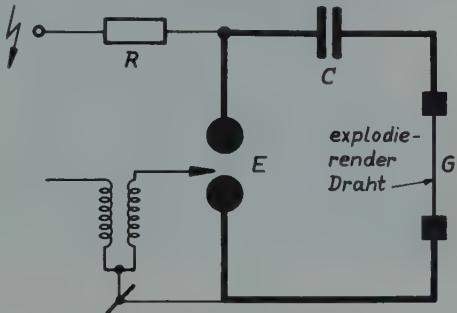


Fig. 1. Elektrische Explosion eines Metalldrahtes; Entladungskreis

Zweckmäßig teilt man den Ablauf des Vorgangs in vier Abschnitte ein, wie es Fig. 2 schematisch zeigt:

Der erste Abschnitt umfaßt die Aufheizung des Drahtes und seine Verdampfung. Er ist optisch durch ein erstes, intensives, aber extrem kurzes Aufleuchten des Drahtes gekennzeichnet, elektrisch durch eine erste Entladung des Kondensators.

Als zweiter Abschnitt sei der Beginn der Expansion der Metaldampf- wolke bezeichnet. Der Metaldampf ist kaum ionisiert und steht

* Vorgetragen auf der Tagung der Physikalischen Gesellschaft Württemberg-Baden-Pfalz in Tübingen am 26. 4. 1957.

** Mitarbeiter des Service Technique de l'Armee Française.

unter so hohem Druck, daß eine elektrische Gasentladung noch nicht in Gang kommen kann. Es fließt kein Strom mehr. Die Unterbrechung des Stromes erfolgt so plötzlich, daß eine hohe Spannungsspitze induziert wird. Optisch ist dieser Abschnitt als Dunkelpause zu kennzeichnen.

Der dritte Abschnitt beginnt mit der Zündung einer Entladung im Inneren des Metaldampfzylinders und endet mit der vollständigen Entladung des Kondensators. Die Entladung erfolgt meist oszillatorisch

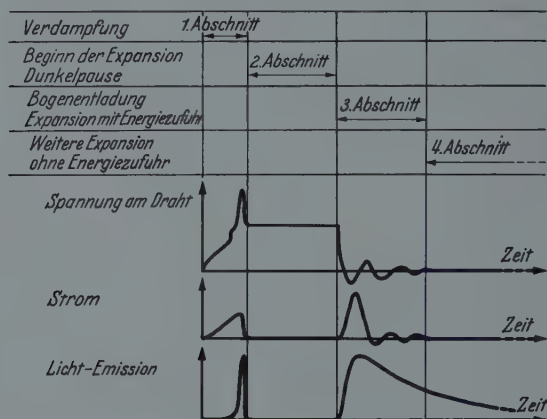


Fig. 2. Ablauf der elektrischen Explosion eines Drahtes (schematisch)

mit starker Dämpfung. Sie ist mit einer überaus intensiven Lichtemission verbunden.

Als vierter Abschnitt wird die restliche Expansion der Metaldampf- wolke unterschieden, die ohne weitere Energiezufuhr statthat.

Für den Vorgang kann man zwei Extremfälle angeben, deren erster dann vorliegt, wenn die im Kondensator gespeicherte Energie gerade ausreicht, um den Draht zum Schmelzen zu bringen. Eine Explosion findet dann nicht statt. Andererseits können Spannung und Energie so hoch sein, daß sich zwischen den Klemmen der Drahtalterung sofort eine stromstarke Bogenentladung bildet. Zwischen diese Extremfälle ist eine Vielzahl von Erscheinungsformen des Vorgangs einzuordnen, wobei es auf das Verhältnis der zur Verfügung stehenden Spannung und Energie zur Länge des Drahtes und der zu seiner Verdampfung notwendigen Energie ankommt. Im Einzelfalle können die vier Abschnitte sehr verschiedene Anteile am gesamten Ablauf des Vorgangs haben.

Über die elektrische Drahtexplosion liegen zahlreiche Veröffentlichungen vor, die CONN in einem Bericht [1] in großer Vollständigkeit zusammengestellt hat. Trotzdem sind noch wesentliche Punkte unklar, vor allem die physikalischen Vorgänge bei der Verdampfung des Drahtes,

die unter anderem zu einer charakteristischen Schichtung der Metaldampfwolke führen. Aber auch die mit der Expansion verbundenen gasdynamischen Vorgänge wurden noch wenig untersucht. CONN beschäftigt sich in dem genannten Bericht speziell mit diesen beiden Fragen; doch bestehen entscheidende Unterschiede zwischen seinen Vorstellungen vom Ablauf des Vorgangs und denen anderer Autoren. Zum Teil mag das an der Vielzahl der möglichen Erscheinungsformen des Vorgangs liegen sowie daran, daß CONN seine eigenen Untersuchungen überwiegend bei vermindertem Druck gemacht hat. Es erschien daher angezeigt, ein genaueres Bild vom Ablauf des Vorgangs durch eine photographische Analyse zu gewinnen. Das Ergebnis bestätigt die Vorstellungen CONNs nicht.

Versuchsanordnung

Für eine photographische Untersuchung des Vorgangs ist die Verwendung eines elektrooptischen Verschlusses unerlässlich, denn bei der elektrischen Drahtexplosion treten Geschwindigkeiten von mehreren tausend Metern je Sekunde und ein überaus starkes Eigenleuchten auf. Um trotzdem Bilder zu erzielen, die von Bewegungsunschärfe genügend frei sind und Einzelheiten erkennen lassen, sollte bei einem Abbildungsmaßstab von 1:1 die Belichtungszeit in der Größenordnung der Zehntelmikrosekunde liegen.

Die Kerr-Zellenkamera, wie sie von FÜNFER und MÜLLER [2], [3] entwickelt wurde, erlaubt es, die notwendigen kurzen Belichtungszeiten in definierter Weise herzustellen. Fig. 3 zeigt die Apparatur. Die Kamera, die hinter dem Teleobjektiv Askania 1:4,5 von 60 cm Brennweite den Kerr-Zellenverschluß enthält, steht auf einem Gerätewagen, in dem die Hochspannungskreise zur Erzeugung des Öffnungsimpulses von 45 000 V und für eine synchron ausgelöste Xenon-Blitzlampe mit einer

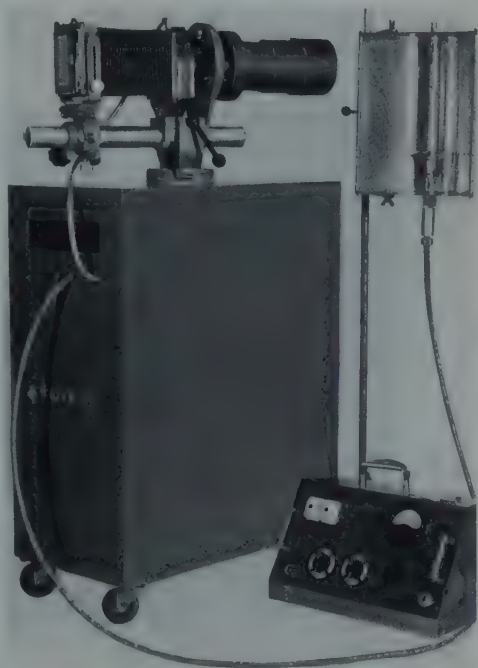


Fig. 3. Kerr-Zellen-Kamera

Energie von 100 Ws untergebracht sind. Rechts oben die Blitzlampe, unten das Schaltpult.

Zur Erläuterung der Wirksamkeit des Verschlusses seien mit Fig. 4 zwei Oszillogramme des *Lichtverlaufes* hinter der Kerr-Zelle wiedergegeben. Die Öffnungszeit des Verschlusses beträgt 1 bzw. $\frac{1}{4}$ μ s. Als Vergleichsfrequenz sind 10 MHz geschrieben. Die Flankensteilheit und Rechteckform sind für die von FÜNFER entwickelten Kerr-Zellenstoßkreise kennzeichnend, deren Funktion unter Bezug auf den unteren Teil der Fig. 9 beschrieben sei: Der Kondensator von 0,01 μ F wird über einen



Fig. 4. Öffnungscharakteristik des Kerr-Zellenverschlusses. Belichtungszeiten: 1 und $\frac{1}{4}$ μ s. Vergleichsfrequenz: 10 MHz

Aufladewiderstand und einen Spannungsteiler auf 45 kV aufgeladen. Der Kondensator ist beiderseits mit den einen Kugeln der Spaltfunkenstrecken E_3 und E_4 verbunden. Außerdem sind bei E_4 die Kerr-Zellen angeschlossen. Die anderen Kugeln von E_3 und E_4 liegen an Masse. Wird E_3 gezündet, so springt an den Kerr-Zellen die Spannung auf 45 kV und sinkt langsam exponentiell ab. Ein Teil dieser Spannung zündet nach Durchlaufen des Verzögerungskabels D die Funkenstrecke E_4 , wodurch die Spannung an den Kerr-Zellen auf Null zurückgeführt wird.

Der Schließfaktor der im Kerr-Zellenverschluß verwendeten Polarisationsfilter wird von Zeiss-Opton mit 10^4 angegeben. Wegen des außergewöhnlichen Helligkeitsumfanges des Vorgangs sperrte ein Filterpaar trotzdem nicht genügend. Der Kerr-Zellenverschluß wurde daher ver-

doppelt, d.h. es wurden zwei Kerr-Zellen zwischen insgesamt drei Polarisationsfiltern angeordnet. Durch den geschlossenen doppelten Verschluß hindurch wurde der Film nicht mehr geschwärzt. Große und entscheidende Teile des Vorganges sind jedoch nichtleuchtend, z. B. die Stoßwellen, so daß besondere Vorkehrungen notwendig sind, um sie sichtbar zu machen. Die Kerr-Zellenkamera wurde deshalb in einer Schlierenanordnung verwendet, deren Schema Fig. 5 wiedergibt. Als Schlierenkopf wird ein Hohlspiegel benutzt. Am Bildort F' des Beleuchtungsfunkens F befindet sich die Schlierenkante. Eine zweite Schlierenkante vor der Lichtquelle ist nicht notwendig; denn als Schlierenlichtquelle wird

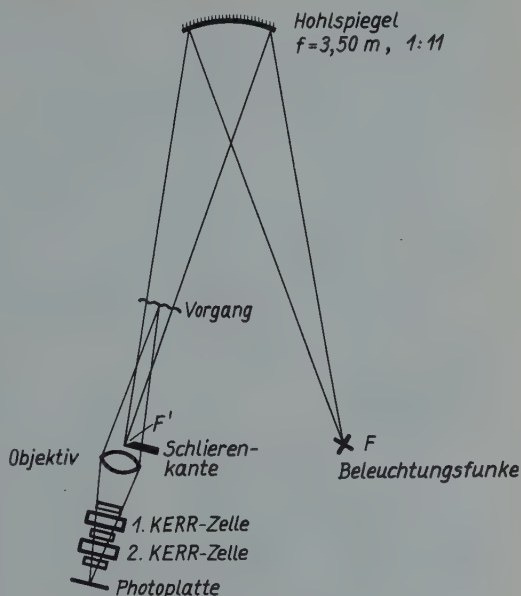
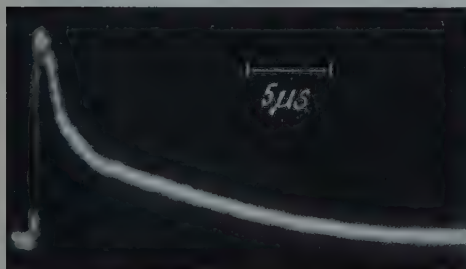


Fig. 5. Schema der optischen Anordnung



Länge der Kapillaren: 140 mm

Innen- \varnothing der Kapillaren: 2 mmBelastung: 100 Ws (45 kV; 0,1 μ F)

Fig. 6. Xenon-Blitzlampe mit kapillarer Entladungsstrecke für Schlierenanordnung

ein Xenon-Gleitfunke verwendet, der in eine Kapillare von 2 mm Durchmesser eingengt ist und daher als leuchtende Linie angesehen werden kann. Die Fig. 6 zeigt die Lampe im Bilde, die für diesen speziellen

Zweck neu entwickelt wurde. Das Oszillogramm ist bei der Normalbelastung der Lampe mit 100 Ws aufgenommen.

Die elektrische Schaltung ist schematisch in Fig. 7 dargestellt: Die drei Hochspannungskreise für die Drahtexplosion, den Beleuchtungs-

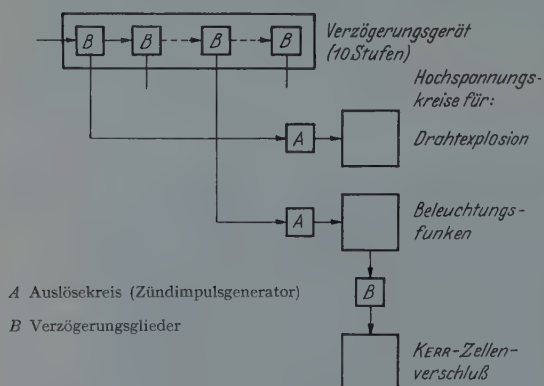


Fig. 7. Schaltung, Blockschema

funkten und die Öffnung des Kerr-Zellenverschlusses werden gegeneinander verzögert ausgelöst, wobei die erste Verzögerung wählbar ist, damit der Vorgang in seinen verschiedenen Stadien photographiert werden kann. Die Verzögerung zwischen Beleuchtungsfunkten und Kerr-Zellenöffnungsimpuls ist fest eingestellt. Sie sorgt dafür, daß die Öffnung

des Kerr-Zellenverschlusses im Zeitpunkt des Helligkeitsmaximums der Blitzlampe erfolgt. Die Verzögerungen sind durch Laufzeitkabel exakt definiert. Die Verwendung von Schaltfunkenstrecken bedingt

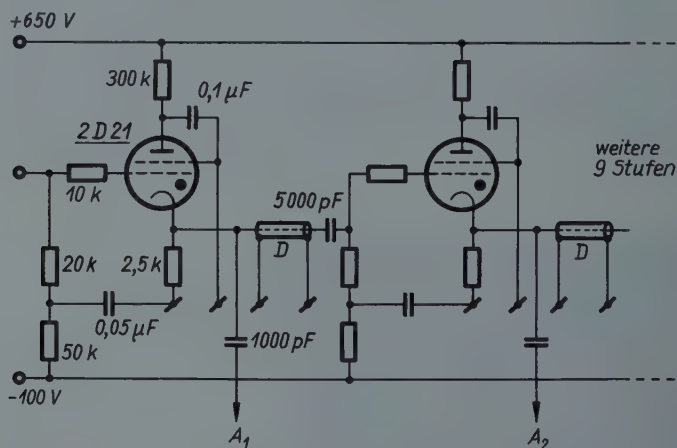


Fig. 8. Verzögerungsgerät. *D* Hackethal-Kabel HH 2500, auswechselbar, in Längen von 0,53 bis 5,3 m entsprechend 1 bis 10 µs Laufzeit

aber Streuungen, die sich zu einer halben Mikrosekunde summieren können.

Die Einzelheiten der Schaltung des Verzögerungsgerätes und der Hochspannungs- und Auslösekreise sind den Fig. 8 und 9 zu entnehmen.

Zwei Einzelbilder (Fig. 10) sollen die erreichte Bildgüte zeigen, soweit dies die Reproduktion zuläßt. Ein Kupferdraht von $\frac{4}{100}$ mm Durchmesser wurde zur Explosion gebracht und in seiner halben Länge im Maßstab 1:1 photographiert. Die Belichtungszeit beträgt $\frac{1}{4} \mu\text{s}$. Die Aufnahmen gehören zum dritten und vierten Abschnitt des Vorgangs. Man sieht im Inneren den Kanal der Entladung, die noch leuchtet. Das Eigenleuchten ist am rechten Rand am besten zu erkennen, da dort das Fremdlicht des Schlierenfunkens abgedeckt worden ist. Die Entladung erscheint geschichtet. Im Schlierenbild ist diese Struktur gut zu erkennen, derzufolge die Oberfläche des Metalldampfzylinders ausgefranst oder bürstenartig erscheint. Der Metalldampfzylinder ist von zwei zylindrischen Stoßwellen umgeben.

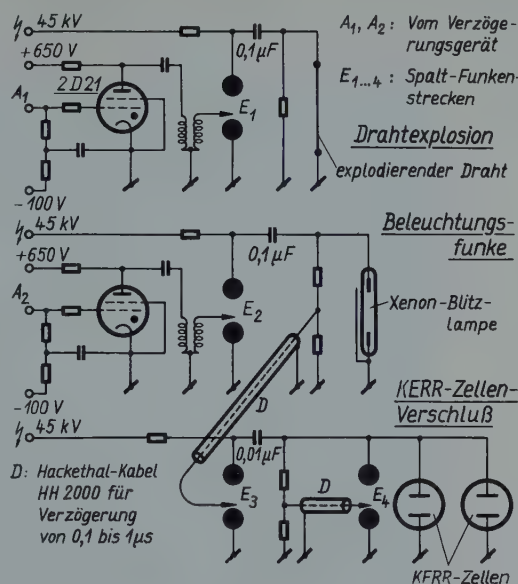


Fig. 9. Schaltung der Hochspannungskreise mit Auslösekreisen.
D Hackathal-Kabel HH 2000 für Verzögerung von 0,1 bis 1 μs

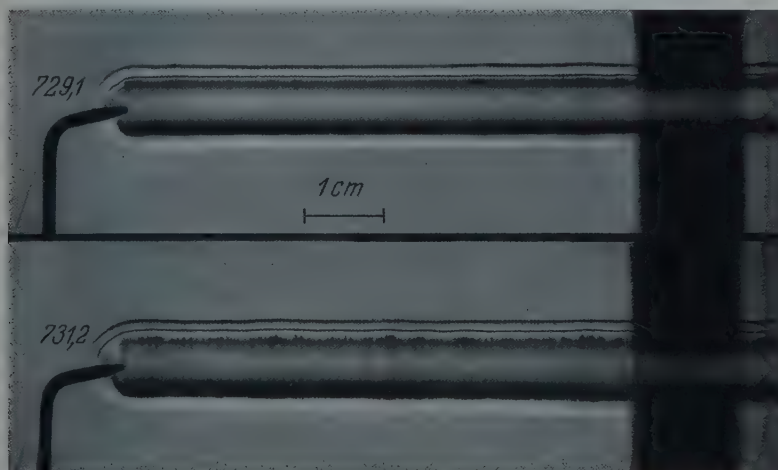


Fig. 10. Elektrische Explosion eines Kupferdrahtes von 0,04 mm Ø. Kerr-Zellenaufnahmen mit einer Belichtungszeit von 0,25 μs. Maßstab 1:1

Ausgeführte Versuche

In der beschriebenen Weise wurden drei Reihen von Einzelbildern hergestellt, über deren Daten die Tabelle 1 Auskunft gibt:

Tabelle 1. *Elektrische Explosion eines Cu-Drahtes von 0,04 mm Ø*

Meßreihe Nr.	1	2	3
Länge des Drahtes (cm) . .	14,8	15,5	8,5
Energie je cm Draht (Ws) .	1,6	6,5	12
Kondensator (μF) . . .	0,1	0,1	0,1
Spannung (kV)	22	45	45
Abbildungs-Maßstab	1:1,2	1:8	1:0,9
Erfasster Zeitraum (μs) . . .	30	55	7
Anzahl der Einzelversuche .	60	98	58

Zur Verdampfung von 1 cm Draht notwendige Energie etwa 0,4 Ws

Der zur Verdampfung von 1 cm Draht als notwendig angegebene Energiebetrag ist etwas unsicher, da für Kupferdampf kaum Daten zu finden sind. Die Versuche, über die hier berichtet wird, sind aber jedenfalls vom Vorgang des bloßen Schmelzens weit entfernt. Spannung und Energie waren so hoch, daß die Verdampfung des Drahtes binnen Zehntelmikrosekunden, also explosionsartig unter Verbrauch eines nur kleinen Teiles der im Kondensator gespeicherten Energie erfolgte. Andererseits reichte die Spannung bei weitem nicht aus, um einen direkten Überschlag zwischen den Halterungen des Drahtes möglich zu machen.

Der Ablauf einer Drahtexplosion

Der Ablauf einer Drahtexplosion soll in einer Folge von Aufnahmen am Beispiel der dritten, mit der höchsten Energie je Zentimeter Draht durchgeführten Meßreihe beschrieben werden. Dabei ist wieder darauf hinzuweisen, daß die Reproduktionen nach Kontaktabzügen nicht alle Einzelheiten der Negative enthalten können. Die als Fig. 11 zusammengestellte Folge von Photographien schildert den ersten und zweiten Abschnitt des Vorgangs, die zusammen etwa $2 \mu\text{s}$ dauern. Am Ende der Belichtung des ersten Teilbildes ist der Draht bereits auf den vierfachen Durchmesser expandiert, so daß auch diese Aufnahme dem zweiten Abschnitt des Vorgangs zuzurechnen wäre, wenn sich nicht auch das erste Aufleuchten des Drahtes im Negativ durch eine schwache Schwärzung noch dargestellt hätte. Der erste Abschnitt dauert hier also nur etwa eine Zehntelmikrosekunde, das Leuchten selbst nur einen Teil dieser Zeit. Die Belichtungszeit des Bildes ist hingegen zu $0,25 \mu\text{s}$ gewählt. Die nächsten Teilbilder zeigen örtliche Entladungen, die hinsichtlich Ort und Umfang keine Regel erkennen lassen, radial vom Draht weg gerichtet sind und sich mit großer Geschwindigkeit ausbreiten, die vermuten läßt,

daß es sich um Büschelentladungen handelt. Ihre Ausdehnung ist in der Reproduktion nicht voll erkennbar. Auf Teilbild 4 sind diese Entladungen nach etwa $1\text{ }\mu\text{s}$ gänzlich erloschen. Die Dunkelpause ist voll-

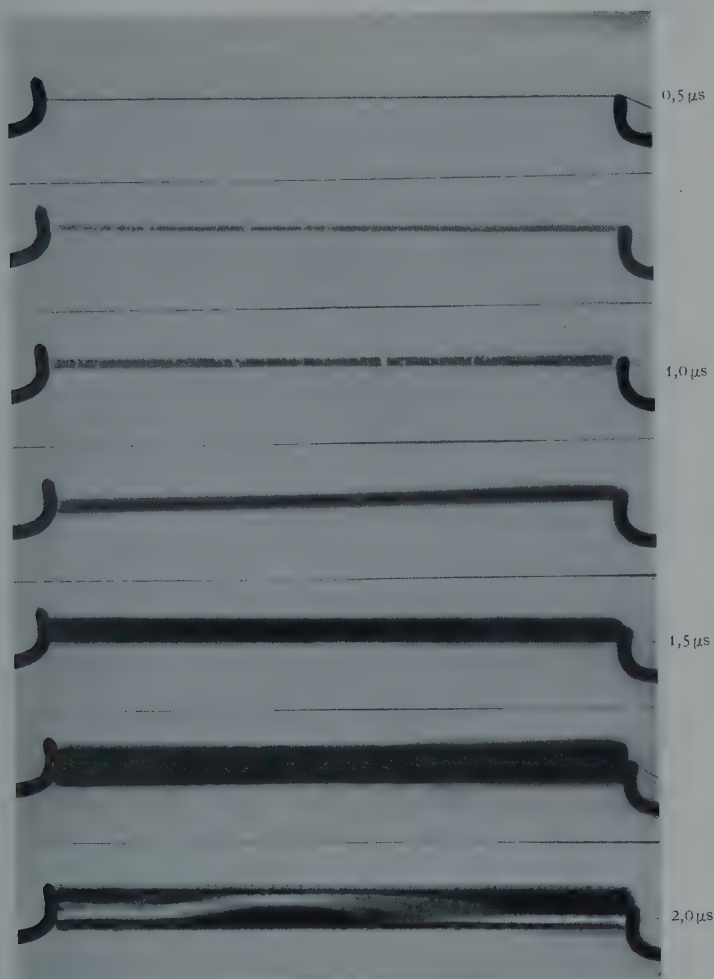


Fig. 11. Folge von Kerr-Zellenaufnahmen der elektrischen Explosion eines Kupferdrahtes von $0,04\text{ mm } \varnothing$. Die Zeiten am rechten Rand geben den Zeitpunkt der Aufnahme an, von der Einleitung des Vorganges an gemessen

ständig ausgebildet. Nach etwa $1,5\text{ }\mu\text{s}$ löst sich die erste Stoßwelle von dem Metaldampf ab, dessen Durchmesser jetzt 6 mm beträgt. Nach $2\text{ }\mu\text{s}$ beginnt wieder eine Entladung, und zwar im Inneren des Metaldampfzylinders. Mehrere Entladungswege sind ausgebildet, die in unregelmäßigen Spiralen offensichtlich außerhalb der Drahtachse verlaufen

und einen festen Abstand von der Oberfläche der Metaldampfswolke halten.

Der eigenartige spiralige Verlauf der Entladungsbahnen ist kein Zufall. Weitere Aufnahmen zum gleichen Zeitpunkt zeigten die gleiche Erscheinung und legten es daher nahe, den Vorgang hier zeitlich noch



Fig. 12. Elektrische Explosion eines Cu-Drahtes von 0,04 mm \varnothing . Zündung der Bogenentladung. Aufnahmen quer und längs zur Drahtachse

stärker aufzulösen und auch Aufnahmen in Richtung der Drahtachse zu versuchen, die Fig. 12 wiedergibt. An der abgebogenen Spitze der Drahthalterung beginnen die Bahnen natürlich in der Zylinderachse, entfernen sich aber sofort von ihr und breiten sich auf dem Mantel eines Zylinders aus.

Die Entladung erscheint geschichtet. Diese Struktur ist keine Schichtung der Entladung selbst, sondern kommt dadurch zustande, daß das Drahtmaterial zu einem in radialer und achsialer Richtung inhomogenen Zylinder expandiert. Das Material ist scheibenartig längs der Achse geschichtet und an der Zylinderoberfläche angereichert. Die

Entladung brennt im Inneren dieses in zweifacher Weise inhomogenen Metalldampfzylinders, dessen äußere Schichten nicht leuchten, sondern absorbieren. Einige besonders stark ausgeprägte Schichten haben einen vergrößerten Durchmesser und verändern die Kontur des Zylinders.

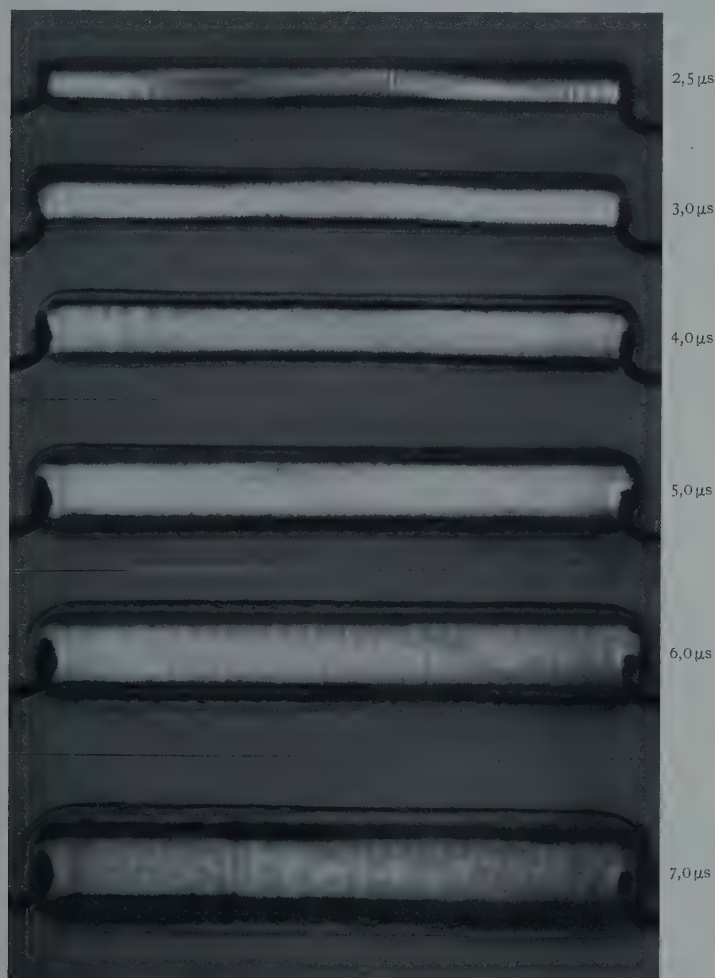


Fig. 13. Fortsetzung von Fig. 11

Die weiteren Aufnahmen (Fig. 13) gehören zum dritten und vierten Abschnitt des Vorgangs. Die Entladung erfüllt mehr und mehr den Metalldampfzylinder, dessen Material zunehmend aufgeheizt wird. Die Bildfolge endet bei 7 μ s. Mehrere Stoßwellen und festere Metallteilchen

kommen aus dem Inneren der Metaldampfwolke und machen ihre Oberfläche unregelmäßig. Das letzte Teilbild gibt besondere Hinweise auf diese Stoßwellenvorgänge, deren Ablauf durch Ausmessen der Bilder und Zeichnen der Zeit-Weg-Kurve geklärt werden kann.

Die beschriebene Aufnahmetechnik gestattet es, den Vorgang räumlich und zeitlich so aufzulösen, daß sein Ablauf klar erkannt werden kann. Nur für seinen ersten Abschnitt, die Verdampfung, reicht die Auflösung noch nicht aus. Zu seinem Studium sind mikroskopische Vergrößerung und dementsprechend noch wesentlich kürzere Belichtungszeiten unerläßlich. ZERNOW und HAUVER [4] haben mit der Beckmann-Kamera solche Aufnahmen versucht und für Wolfram-Drähte bei geringeren Energien, und dementsprechend bedeutend langsamerem Ablauf, bemerkenswerte Ergebnisse erzielen können. Mit Kupferdrähten gelangen die Aufnahmen nicht.

Auswertung der Aufnahmen

Die Ausmessung der Aufnahmen unter dem Meßmikroskop führt zu dem als Fig. 14 wiedergegebenen Diagramm. Als Abszisse ist die Zeit

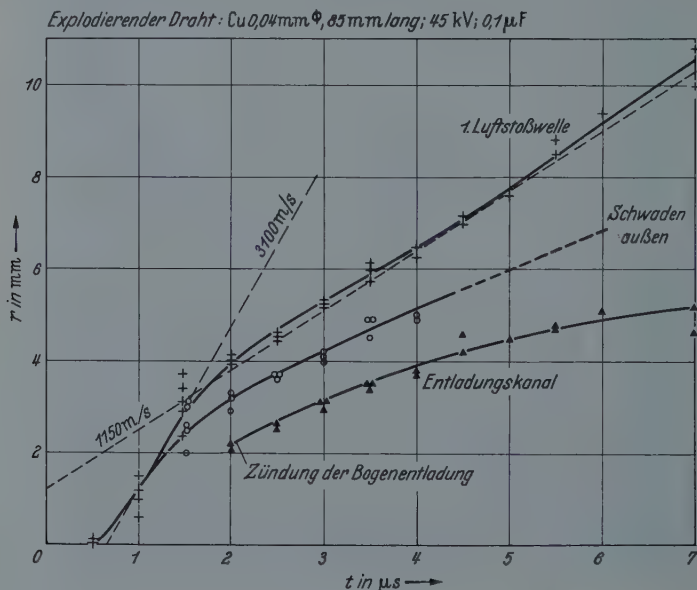


Fig. 14. Zeit-Weg-Kurven der Ausbreitung der ersten Luftstoßwelle, der Schwaden und des Entladungskanals. Meßreihe im Maßstab 1:0,9

in Mikrosekunden, als Ordinate der Radius in Millimetern des Kanals der Entladung, der Metaldampfschwaden und der ersten Luftstoßwelle aufgetragen. Man entnimmt der Figur eine maximale Geschwindigkeit der Luftstoßwelle von 3000 m/sec.

Die gleiche Auswertung der zweiten, energieärmeren Meßreihe führt zu dem Diagramm Fig. 15. Die maximale Geschwindigkeit der ersten Luftstoßwelle beträgt hier nur 1000 m/sec. Der Metaldampf hat seine Expansion nach $30 \mu\text{s}$ praktisch beendet. Er zeigt insofern das gleiche Verhalten wie die Schwaden nach der Detonation einer Sprengstoffkugel.

Es liegt überhaupt nahe, nach Parallelen zwischen der „normalen“, d.h. der chemischen, und der elektrischen Explosion zu fragen. Der

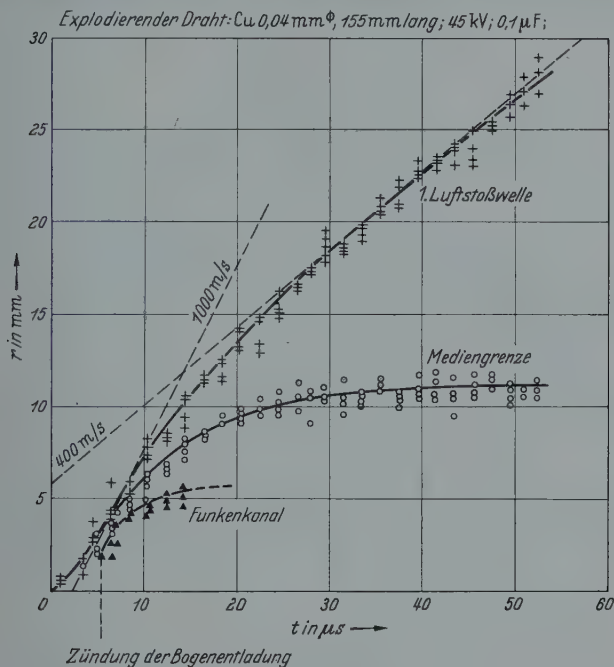


Fig. 15. Zeit-Weg-Kurve der Luftstoßwelle. Auswertung der Aufnahmereihe im Maßstab 1:8

kugelsymmetrische Fall einer Detonation ist von TAYLOR [5] und WECKEN [6] (vgl. hierzu auch [7]) gasdynamisch untersucht worden. Die Taylorsche Theorie gilt grundsätzlich nicht in der unmittelbaren Umgebung des Sprengortes und kann daher hier nicht herangezogen werden. Hingegen darf die Theorie WECKENS mit geringen Änderungen übertragen werden, bis durch die Bogenentladung dem Vorgang neue Energie zugeführt und die Verhältnisse dadurch grundlegend geändert werden. WECKEN zeigte, daß nahe der Mediengrenze eine zweite, nach innen gerichtete Stoßwelle entsteht, die den Unterdruck wieder auffüllt, der sich infolge der Expansion im Rücken der ersten Stoßwelle bildet. Diese zweite Stoßwelle wird zunächst nach außen geschwemmt, bis ihre Geschwindigkeit diejenige der Expansion übertrifft, und sie sich auf den

Mittelpunkt bzw. die Zylinderachse zusammenzieht. Schematisch zeigt Fig. 16 diese Verhältnisse. Der Ort kleinsten Druckes ist innerhalb der Schwaden nicht in der Achse, sondern unmittelbar vor der zweiten Stoßwelle zu finden. Daher erscheint es notwendig, daß die Zündung der Entladung nicht in der Zylinderachse, sondern auf einem Zylindermantel erfolgt, da dort zuerst der für die Zündung notwendige verminderte Druck eintritt. Die Übertragung der Ergebnisse der Weckenschen Theorie der Kugeldetonation führt hier also zum richtigen Verständnis.



Fig. 16. Schematische Darstellung der Stoßwellenvorgänge bei der elektrischen Explosion eines Metalldrahtes im Zeit-Weg-Diagramm

Im übrigen hatte schon LOCHTE-HOLTGREVEN [8] auf Grund spektroskopischer Untersuchungen „mit allem Nachdruck“ darauf hingewiesen, daß es sich in der dritten Phase nicht um eine Funkenentladung durch Metaldampf bei Normaldruck, sondern um eine bei Unterdruck wieder-gezündete Bogenentladung handelt.

Mit dem Beginn der Entladung und der damit verbundenen Energiezufuhr wird der Vorgang der Expansion so wesentlich verändert, daß eine neue Theorie notwendig wird. Übrigens sind in dieser Phase besonders extreme Zustände nicht zu erwarten. Der Einfluß der erneuten Energiezufuhr ist vor allem bei der ersten Meßreihe zu bemerken, die infolge der geringen Energie zeitlich gedehnt erscheint. Nach Zündung der Entladung wird der Metaldampf erneut beschleunigt, jedoch nicht zerstreut. Wir sahen bereits, daß diese zweite, vollständige Entladung des Kondensators die hauptsächliche Quelle der Helligkeit des Explosionsblitzes ist, eine an sich bekannte Tatsache, die hier durch den photographischen Befund belegt wird. Der oszillatorische Charakter der Entladung äußert sich unter anderem in einer Vielzahl von Verdichtungs- wellen, die THOMER [9] durch Röntgenblitzphotographie auch im Metaldampf nachgewiesen hat. Wir finden sie hier offenbar in einer Reihe von sekundären Stoßwellen wieder, die aus der unregelmäßig gestalteten

Oberfläche des Metалldampfes als Störungen heraustreten. Die schlierenoptische Analyse des Vorgangs läßt erkennen, in welcher Weise die Stoßwellen in die Folge der Ereignisse eingeschaltet sind.

Auf die hier wenig erfaßten Vorgänge während des ersten Abschnittes des Vorgangs wird E. DAVID in einer folgenden Veröffentlichung theoretisch eingehen.

Den Herren DAVID und WECKEN danke ich für wiederholte Diskussion der Versuchsergebnisse, meinem Laboranten, Herrn RAPP, für die mit ebenso großer Sorgfalt wie Interesse ausgeführten Reihenaufnahmen.

Literatur

- [1] CONN, W.M.: Z. angew. Phys. **7**, 539—554 (1955). — [2] FÜNFER, E., et W. MÜLLER: Photographie et Cinématographie des Phénomènes Balistiques à l'Aide de Cellules de KERR. Actes du 2ème Congr. Int. de Photogr. et Cinématogr. Ultra-Rapides tenu à Paris du 22.—28. Sept. 1954, Paris: Dunod 1956, S. 244—253. — [3] MÜLLER, W.: Die Einzel-Kerr-Zellenkamera, Typ LRSL/Section PR/1954. Lab. de Rech. Techn. Saint-Louis, Bericht 1/57. — [4] ZERNOW, L., and G. HAUVER: High-Speed Cine-Microscopy und Space-Time Resolved Spectroscopy. Vortrag 3. int. Kongr. „High-Speed Photogr.“, London 1956. London: Butterworth Sci. Publ. 1956. — [5] TAYLOR, G.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **201**, 159—186 (1950). — [6] WECKEN, F., u. L. MÜCKE: Die Detonation einer kugelförmigen Sprengladung, 1. und 2. Teil. Lab. de Rech. Techn. Saint-Louis, Berichte 8/50 u. 1/53. — [7] SCHAR-DIN, H.: Comm. Pure Appl. Math. **7**, 223—243 (1954). — [8] LOCHTE-HOLTGREVEN, W.: Über die Elementarvorgänge bei der elektrischen Explosion dünner Metall-drähte. Enthalten in: Compte Rendu des Conf. sur les Probl. de la Combustion, la Détonation, les Ondes de Choc. Lab. de Rech. Techn. Saint-Louis, Mémoire 14m/51. — [9] THOMER, G.: Z. angew. Phys. **5**, 217—221 (1953).

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Gießen

Die K -Kantenstrukturen der Elemente verschiedener $A_{III}B_V$ -Verbindungen

Von

W. EBERBECK*

Mit 7 Figuren im Text

(Eingegangen am 28. Juli 1957)

Untersucht wurden die Feinstrukturen der K -Absorptionskanten von Ga in GaP, GaAs und GaSb, von As in GaAs und InAs, von Zn in ZnS sowie von reinem Ge. Die Verbindungen kristallisieren alle im gleichen Gitter vom Zinkblende-Typ, das mit dem Diamantgitter des Germaniums verwandt ist. Der Vergleich der Kantenstrukturen lieferte gute Übereinstimmung im Sinne der Kronigschen Theorie nur innerhalb der Gruppen ZnS und GaP, GaAs und Ge, InAs und GaSb. In unmittelbarer Nähe der Ga K -Kante zeigt sich bei den drei Galliumverbindungen ein Absorptionsverhalten, das den aus elektrischen Messungen gewonnenen Daten qualitativ entspricht.

A. Einleitung

Die $A_{III}B_V$ -Verbindungen sind in den letzten Jahren Gegenstand zahlreicher elektrischer, magnetischer und optischer Untersuchungen gewesen. Der Grund für dieses Interesse ist in den besonderen Eigenschaften der $A_{III}B_V$ -Verbindungen zu suchen, die von WELKER¹ zusammenfassend dargestellt wurden. Untersuchungen über die Feinstrukturen der Röntgen- K -Kanten von Elementen in diesem Bindungszustand sind bisher jedoch noch nicht veröffentlicht worden. Eine solche Untersuchung erschien jedoch wünschenswert, einmal, weil diese Verbindungen fast alle in dem relativ einfachen kubischen Zinkblende-Gitter kristallisieren und somit einen Vergleich der Kantenstrukturen im Sinne der Kronigschen Theorie² ermöglichen, zum anderen, weil die bereits vorhandenen experimentellen und theoretischen Ergebnisse¹ eine Deutung der kantennahen Feinstrukturen aussichtsreich erscheinen ließen. Naheliegend war außerdem die gleichzeitige Untersuchung des Germaniums und des ZnS. Auch diese Stoffe sind bereits in vieler Hinsicht untersucht worden und zeigen außerdem in ihrem Gitterbau, sowie in ihrem elektrischen und optischen Verhalten, Ähnlichkeiten mit den $A_{III}B_V$ -Verbindungen. Untersuchungen über die Feinstruktur der K -Kante des Germaniums liegen vor von HULUBEI und CAUCHOIS³,

* Im Auszug vorgetragen auf der Physikertagung Heidelberg am 1. Oktober 1957.

¹ WELKER, H.: *Ergebn. exakt. Naturw.* **29**, 275 (1956).

² KRONIG, R. DE L.: *Handbuch der Physik*, Bd. XXIV/2, S. 295. 1933.

³ HULUBEI, H., u. Y. CAUCHOIS: *C. R. Acad. Sci., Paris* **211**, 316 (1940).

sowie von DORAN und STEPHENSON⁴. Diese Messungen wurden in der vorliegenden Arbeit wiederholt, so daß beim Vergleich mit den übrigen Kantenstrukturen alle Meßwerte von einer Apparatur stammen. Die Untersuchung der Kantenstruktur des ZnS von HANSON und KNIGHT⁵ erstreckt sich nur auf den Bereich bis unmittelbar hinter der Kante.

SMOLUCHOWSKI^{6,7} hat gezeigt, wie die Kantenstruktur auf Grund der Kronigschen Theorie gedeutet werden kann, wenn der Kristall aus Elementen mit sehr verschiedener Ordnungszahl aufgebaut ist. Die Anwendung dieser Theorie auf die vorliegenden Ergebnisse erschien besonders aussichtsreich, weil die Verbindungen im Gittertyp übereinstimmen und sich in den Gitterkonstanten maximal nur um 10 % unterscheiden.

B. Experimentelles

Als Spektrograph diente, der Lichtstärke wegen, eine Anordnung mit einem gekrümmten Kristall. Den Ausbau des Verfahrens und seine Anwendung auf mannigfache röntgenspektroskopische Probleme haben zahlreiche Schüler SIEGBAHNS⁸ vorgenommen, so daß für die geplante Untersuchung mehrere bewährte Konstruktionen zur Auswahl standen. Der hier benutzte Spektrograph schließt sich eng an den in der Arbeit von SANNER⁹ beschriebenen an. Auch hier wurde die Ebene (101) des Topaskristalls mit der Gitterkonstanten 1352,8 X.E. zur Reflexion verwandt. Das benutzte Exemplar lieferte die Firma Dr. Steeg und Reuter, Bad Homburg. Der Krümmungsradius des Kristalls betrug 884 mm. Die Dispersion des Spektrographen hatte in dem untersuchten Wellenlängenbereich von 1000 bis 1300 X.E. einen Wert von 2,75 bis 2,9 X.E./mm und ergab sich aus Referenzlinien.

In dem zu untersuchenden Wellenlängenbereich war, wegen der Absorption, an eine massive Trennwand zwischen Röntgenröhre und Spektrograph nicht zu denken. Röhre und Gehäuse wurden daher zusammen auf das für den Betrieb der Röhre erforderliche Hochvakuum gebracht. Das Gehäuse aus Stahlguß hatte die lichten Abmessungen $10 \times 60 \times 100$ cm und damit ein Volumen von 60 Litern. Das Pumpaggregat bestand aus einer zweistufigen rotierenden Ölpumpe mit einer Saugleistung von 2,5 m³/Std und einer luftgekühlten Öldiffusionspumpe mit einer Saugleistung von 100 Litern/sec.

Die Wolframanode konnte, wegen der zahlreichen Linien des Wolfram L-Spektrums in dem untersuchten Spektralgebiet, für die eigentliche

⁴ DORAN, D.G., u. S.T. STEPHENSON: Phys. Rev. **105**, 1156 (1957).

⁵ HANSON, H.P., u. J.R. KNIGHT: Phys. Rev. **102**, 632 (1956).

⁶ SMOLUCHOWSKI, R.: Z. Physik **94**, 775 (1935).

⁷ SMOLUCHOWSKI, R.: Z. Physik **95**, 588 (1935).

⁸ SANDSTRÖM, A.E.: Handbuch der Physik, Bd. XXX, S. 78. 1957.

⁹ SANNER, V.H.: Diss. Uppsala 1941.

Aufnahme nur bei der Ga *K*-Kante benutzt werden. In allen übrigen Fällen fand eine Molybdänanode in Verbindung mit einem Glühfaden aus Molybdän Verwendung. Der Molybdänglühfaden hatte die Nachteile erheblich geringerer Lebensdauer und geringeren Emissionsvermögens. Als Hochspannungsquelle kam ein Transformator mit Mittelanzapfung in Zweiweggleichrichtung zur Verwendung.

Die zu untersuchenden Substanzen konnten nicht zu Folien ausgewalzt werden. Die meisten waren ausgesprochen spröde, was mit der Verwandtschaft der Gitter mit dem Diamantgitter zusammenhing. Jedoch ließen sich die Substanzen gut pulverisieren. Die Verbindungen GaAs, GaP, GaSb und InAs lagen in hochgereinigter Form als polykristallines Material vor und stammten von der Firma Siemens-Schuckert-Werke AG. Das Ge stammte, ebenfalls in hochgereinigter Form, von der Firma Intermetall G.m.b.H. in Düsseldorf. ZnS rein, teils mit verschiedenen Dotierungen, lieferte das Leuchtstoffwerk Heidelberg. Den beteiligten Firmen sei auch an dieser Stelle für ihr freundliches Entgegenkommen gedankt.

Das polykristalline Material wurde zunächst grob vorzerkleinert, in einem Achatmörser fein pulverisiert und durch ein besonders feines Perlongewebe gesiebt. SAUR¹⁰ hat die Herstellung gleichmäßig dicker Pulverschichten durch Sedimentation aus einer hochverdünnten Zaponlacklösung beschrieben, und die Gleichwertigkeit von an Pulverschichten und an Folien gewonnenen Feinstrukturen der Eisenabsorptionskante experimentell bestätigt. Die meisten der hier gezeigten Absorptionskanten stammen von Schichten, die nach diesem Verfahren hergestellt wurden. BEEMAN, FORSS und HUMPHREY¹¹ haben auf eine mögliche Verfälschung der Kantenstruktur des Cu in Kupferhalogenidverbindungen durch Oxydation hingewiesen. Durch Einbetten der Substanzen in Paraffin konnten sie diese Oxydation verhindern. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Schichten durch Sedimentation aus Paraffinöl auf Filtrierpapier zu gewinnen, wobei die Pulverisierung der Substanz bereits unter Paraffinöl erfolgt. Zur Kontrolle wurden Absorberschichten von Ge und GaP sowohl nach diesen beiden, als auch nach dem früher beschriebenen Verfahren¹⁰ hergestellt und röntgenspektroskopisch untersucht. Ein Unterschied in den Kantenfeinstrukturen konnte nicht festgestellt werden.

Bei Absorptionsmessungen im Gebiet der *K*-Kante wird für das Element gewöhnlich eine Schichtdicke d_s zugrunde gelegt, die der Beziehung

$$d_s = \frac{\ln \mu_2 / \mu_1}{\mu_2 - \mu_1} \quad (1)$$

¹⁰ SAUR, E.: Ann. Physik **42**, 223 (1942).

¹¹ BEEMAN, W. W., J. FORSS u. J. N. HUMPHREY: Phys. Rev. **67**, 217 (1945)

genügt, wobei μ_1 und μ_2 die Absorptionskoeffizienten an der langwelligen bzw. kurzwelligen Seite der *K*-Kante sind. Diese Schichtdicke ergibt den größten Unterschied der Intensitäten auf beiden Seiten der Kante nach Durchgang durch den Absorber. Sollen Verbindungen untersucht werden, so bestimmt sich die Substanzmenge derart, daß der Anteil der zu untersuchenden Komponente gerade einer Schichtdicke nach (1) entspricht. In Tabelle 1 sind die Schichtdicken der untersuchten Verbindungen in mg/cm^2 angegeben.

Tabelle 1. Schichtdicken der Absorber in mg/cm^2

Verbindung	<u>ZnS</u>	<u>GaP</u>	<u>GaAs</u>	<u>GaSb</u>	<u>Ge</u>	<u>InAs</u>
Schichtdicke in mg/cm^2	12,5	14,5	20,0	26,0	10,7	29,0

Die Unterstreichung soll hier, wie auch in allen folgenden Fällen, das Element bezeichnen, dessen Kante in der jeweiligen Verbindung aufgenommen wurde. Beim GaAs waren dies die Kanten beider Elemente und der angegebene Wert der Schichtdicke entspricht einem Mittelwert zwischen den sich für Ga und As ergebenden Werten. Sollen besonders geringe Schwankungen des Absorptionskoeffizienten noch aufgelöst werden, so empfiehlt es sich, die Schichtdicke noch zu vergrößern, wie dies bei der Untersuchung des Germaniums in einem Falle geschehen ist.

Als Filmmaterial kam ein Texo S Film der Agfa zur Verwendung, der jedoch im Gegensatz zu der handelsüblichen Ausführung nur einseitig begossen war.

Die Auswertung der Aufnahmen erfolgte durch Photometerkurven, die mit dem Spektrallinienphotometer von Zeiss in Verbindung mit dem Registriergerät T hergestellt wurden. Dieses Gerät ermöglichte ein Übersetzungsverhältnis von 1:10 oder 1:50 zwischen Film- und Papiertransport. Wo nicht anders angegeben, betrug das Übersetzungsverhältnis 1:10.

Das erreichte Auflösungsvermögen soll an Fig. 1 demonstriert werden. Sie zeigt die Photometerkurve einer Zn *K*-Kante, gemessen an einer

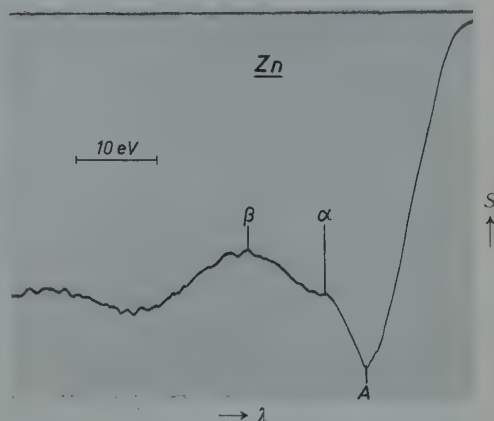


Fig. 1. Photometerkurve der *K*-Kantenstruktur des Zn, gemessen an einer Metallfolie von 13μ Stärke. Photometriert im Maßstab 1:50, Photometerkurve 1:2,3 verkleinert

Zinkfolie mit einer nach (1) berechneten Stärke von etwa 13μ . Das Maximum α ist fast so ausgeprägt, wie es BEEMAN und FRIEDMAN¹² nach Messungen mit einem Doppelkristallreflektometer dargestellt haben. Die Genauigkeit, mit der die Abstände der Maxima und Minima von der Kante bestimmt werden konnten, betrug in Kantennähe etwa 1 eV und weit von der Kante entfernt bis zu 15 eV. Diese Fehlergrenzen entsprechen ungefähr den von SANNER⁹ angegebenen Unsicherheiten.

C. Meßergebnisse

In den Fig. 2, 3 und 4 sind die Photometerkurven der hier untersuchten Kantenstrukturen in folgenden Gruppen zusammengefaßt: ZnS und GaP; Ge und beide Kanten von GaAs; GaSb und InAs. Diese Aufteilung ergibt sich bei der späteren Diskussion auf Grund der Kronigshen Theorie. In den Photometerkurven nimmt die Schwärzung S nach oben und die Wellenlänge λ nach rechts zu. Die waagrechte Linie bezeichnet den Nullpunkt des Galvanometers. Die Bezeichnung entspricht der bei Kantenfeinstrukturen allgemein üblichen. Die kleinen griechischen Buchstaben bezeichnen Maxima der Schwärzung, d.h. Minima der Absorption. Die großen lateinischen Buchstaben beziehen sich auf Minima der Schwärzung, d.h. Maxima der Absorption. Bei dem in Fig. 2a und in Tabelle 2 angeführten ZnS handelt es sich um die kubische Modifikation (Zinkblende-Typ).

In Fig. 3b und 3c sind die Photometerkurven von zwei Kantenfeinstrukturen wiedergegeben, die an Absorbern mit verschiedener Dicke der Ge-Pulverschicht aufgenommen wurden. Fig. 3c gehört zu einer Schichtdicke nach Tabelle 1, Fig. 3b zu einer um etwa 50% dickeren

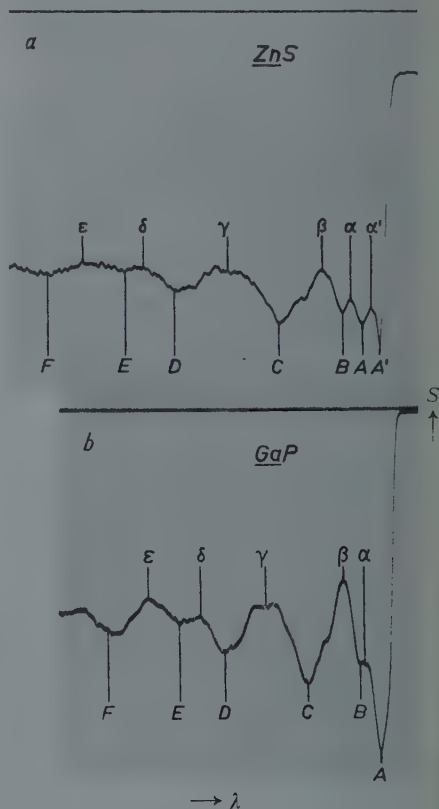


Fig. 2 a u. b. Photometerkurven der K-Kantenstrukturen von a ZnS, b GaP. Photometerkurven 1: 2,3 verkleinert

¹² BEEMAN, W.W., u. H. FRIEDMAN: Phys. Rev. **56**, 392 (1939).

Schicht und zeigt in Kantennähe mehr Einzelheiten. Da diese dickere Schicht bereits eine erheblich längere Belichtungszeit erforderte, mußte in diesem Fall auf die Wolframanode in Verbindung mit einem Wolframglühfaden zurückgegriffen werden. Dies hatte zur Folge, daß in größerem

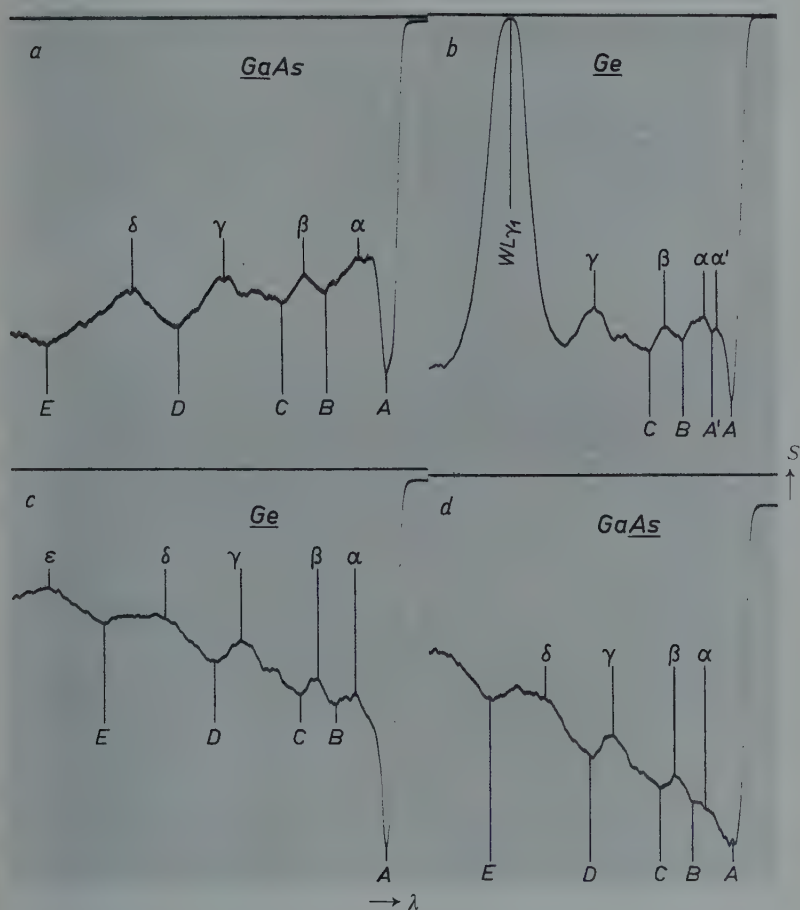


Fig. 3 a—d. Photometerkurven der K -Kantenstrukturen von a GaAs , b Ge , gemessen an einer gegen c um 50% dickeren Schicht, mit der Linie $WL\gamma_1$, c Ge , d GaAs . Photometerkurven 1:2,0 verkleinert

Abstand von der Kante die Wolframlinie $WL\gamma_1$ auftrat. In diesem Bereich wird die Struktur jedoch befriedigend durch die Fig. 3 c wiedergegeben. Für die Herstellung der Pulverschichten des Ge diente sowohl Germanium von p -leitendem, als auch von n -leitendem Typ. Ein Unterschied in den Kantenfeinstrukturen konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Im Hinblick auf die spätere Diskussion auf Grund der Kronigshen

Tabelle 2. Abstände der Maxima und Minima

Substanzen	ZnS		GaP		GaAs		GaSb	
	X.E.	eV	X.E.	eV	X.E.	eV	X.E.	eV
A'	0,63	4,8	—	—	—	—	—	—
α'	1,3	9,5	—	—	—	—	—	—
A	2,0	15	1,0	8,6	0,82	7,1	0,67	5,8
α	2,8	21	2,3	18,5	3,0	26	1,7	15
B	3,6	27	2,8	24	5,5	48	3,2	28
β	5,0	38	4,0	35	7,0	61	5,1	44
C	8,5	64	7,2	62	8,5	74	6,9	60
γ	12,7	95	9,9	86	12,9	112	9,0	78
D	17,0	128	14,3	124	16,2	141	12,4	108
δ	19,2	145	16,0	139	19,5	169	14,8	128
E	21,0	158	17,9	155	26,0	226	18,0	156
ε	24,4	184	20,1	175	—	—	21,6	187
F	27,5	207	23,1	200	—	—	26,0	225

Theorie sind beim ZnS in Fig. 2a und beim Ge in Fig. 3b zwei kantennahe Extremwerte mit A' und α' bezeichnet. Beim ZnS liegen diese Werte vor A und α ; beim Ge zwischen A und α .

Tabelle 2 enthält die Abstände der Maxima und Minima von der Kante in X.E. und eV. Als Nullpunkt wird, wie üblich, der sog. „Inflektionspunkt“ gewählt, das ist der Mittelpunkt des geradlinig verlaufenden Teils der Photometerkurve, die zum ersten Minimum führt. Die Einordnung der Extremwerte α' und A' in Tabelle 2 macht es beim Ge erforderlich, daß vor dem ersten Minimum A zwei Werte mit größeren Abständen von der Kante stehen. Neben den eigenen Messungen sind in Tabelle 2 für Ge auch die Werte der anderen Autoren^{3,4} zum Vergleich

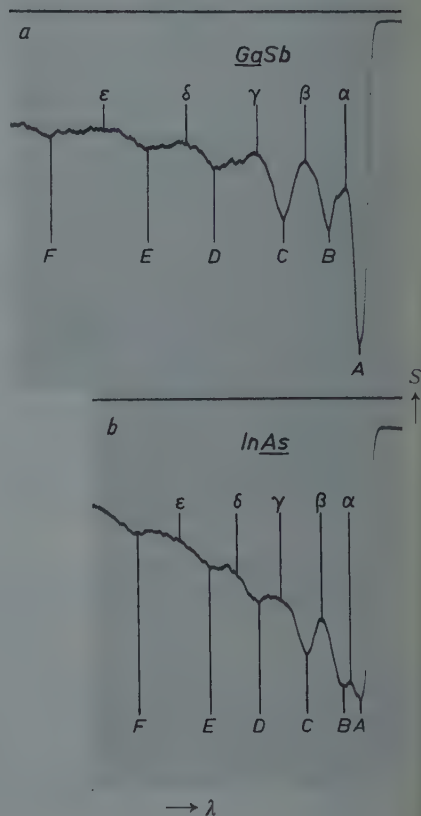


Fig. 4 a u. b. Photometerkurven der K -Kantenstrukturen von a GaSb, b InAs. Photometerkurven 1:2,2 verkleinert

von den Kanten in *X.E.* und *eV*

Eigene Werte Ge		HULUBEI und CAUCHOIS ³ Ge	DORAN und STEPHENSON ⁴ Ge	GaAs		InAs	
X.E.	eV	eV	eV	X.E.	eV	X.E.	eV
2,0	20	20	25,2	—	—	—	—
1,6	16	14,6	15,7	—	—	—	—
0,7	7	5,7	6,7	1,2	13	0,75	8,5
3,0	30	28	31,7	3,28	36	1,65	19
4,5	44	39	48	4,3	49	2,2	26
5,7	57	47	61	5,5	62	4,2	47
7,0	70	77	79	6,6	75	5,4	61
11,3	113	108	114	10,4	118	7,7	87
13,4	133	157	147	12,1	137	9,5	108
16,7	166	193	186	15,2	172	11,6	131
21,4	213	225	223	19,7	223	13,9	157
25,5	254	287	271	—	—	16,5	187
—	—	—	—	—	—	20,1	228

eingetragen, deren Bezeichnungen für den Vergleich in Tabelle 2 entsprechend abgeändert wurden. Die Abweichungen liegen im Rahmen der Fehlergrenzen.

D. Auswertung und Diskussion

Die Strukturen in unmittelbarer Nähe der Kante sind bereits von KOSSEL¹³ als Übergänge des Elektrons von der *K*-Schale zu unbesetzten Termen am Rande des Atoms gedeutet worden. Die Ausdehnung dieses Bereiches beträgt maximal 15 eV¹². In ihm wird die Form der Absorptionskurve durch das absorbierende Atom selbst und — im kristallisierten Zustand — durch die Einwirkung der nächsten Nachbarn bestimmt. In dem anschließenden Übergangsgebiet machen sich neben den erwähnten Einflüssen bereits die Eigenschaften des Gitters bemerkbar. In dem Gebiet der kantenfernen Feinstrukturen, das in der vorliegenden Arbeit bei etwa 50 eV beginnt, ist dagegen nach DE KRONIG² der Einfluß der Gitterstruktur vorherrschend.

1. Die kantenfernen Feinstrukturen. Wie bereits einleitend erwähnt, kristallisieren alle hier untersuchten Verbindungen im gleichen Gitter, das dem Zinkblende-Typ entspricht. Dieses Gitter besteht aus zwei kubisch flächenzentrierten Gittern, die gegeneinander um ein Viertel der Raumdiagonalen verschoben sind. Jedes dieser Gitter ist mit Atomen des einen Verbindungsbestandteiles besetzt. Das Diamantgitter, in dem das Germanium kristallisiert, entsteht aus diesem Gitter dadurch, daß man auch das zweite Gitter mit den gleichen Atomen besetzt.

Nach DE KRONIG² ist in diesem Falle eine Ähnlichkeit der Feinstrukturen zu erwarten. Die Energiewerte, bei denen eine Schwankung

¹³ KOSSEL, W.: Z. Physik 1, 119 (1920).

im Absorptionsverlauf zu erwarten ist, sind bei kubischen Gittern durch die Beziehung

$$W = \frac{h^2(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2)}{8m a^2} \quad (2)$$

gegeben. Darin bedeuten h die Plancksche Konstante, m die Masse des Elektrons, a die Gitterkonstante und α, β, γ die Millerschen Indizes der verschiedenen Netzebenen im Kristall. Danach ist es also möglich, den beobachteten Verlauf der Absorption auf eine bestimmte Gitterkonstante umzurechnen, indem man den Energiemaßstab mit dem reziproken, quadratischen Verhältnis der beiden Gitterkonstanten multipliziert.

In Fig. 5 sind die Abstände der Maxima und Minima sämtlicher untersuchter Substanzen auf das Gitter des Germaniums umgerechnet. Dabei ist jedoch zu beachten, daß diese Abstände nicht immer vom gleichen Nullpunkt aus gezählt werden. Diese Abstände können vielmehr, wegen des von Gitter zu Gitter verschiedenen Potentials, bis zu 10 eV voneinander differieren². Weiterhin ist zu beachten, daß in unmittelbarer Nähe der Kante noch keine Übereinstimmung der Strukturen zu erwarten ist. Aus diesem Grunde ist es daher für einen Vergleich im Sinne der Theorie zulässig, in Kantennähe Extremwerte unberücksichtigt zu lassen, wie das beim ZnS und beim Ge geschehen ist.

Aus Fig. 5 ergibt sich nun, daß eine vollkommene Übereinstimmung aller Strukturen nicht vorliegt. Es können vielmehr nur die drei, bereits in Fig. 2, 3 und 4 zusammengefaßten Gruppen herausgegriffen werden, in denen die Abstände in einiger Entfernung von der Kante angenähert gleich sind. Diese drei Gruppen zeichnen sich dadurch aus, daß in ihnen jedem Element der einen Verbindung ein Element der anderen Verbindung zugeordnet werden kann, wobei sich die Ordnungszahlen der einander zugeordneten Elemente höchstens um 2 unterscheiden. Tabelle 3 zeigt einen Ausschnitt aus dem periodischen System, der

Tabelle 3. *Stellung der Verbindungsbestandteile im periodischen System*

Periode	Gruppe II	Gruppe III	Gruppe IV	Gruppe V	Gruppe VI
2				15 P	16 S
3	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	
4		49 In		51 Sb	

diesen Sachverhalt veranschaulicht. Bei der Gruppe InAs und GaSb sind die einander zuzuordnenden Elemente In und Sb einerseits, sowie As und Ga andererseits. Bei der Gruppe GaAs, Ge und GaAs ist sowohl dem Ga als auch dem As das Ge zuzuordnen.

SMOLUCHOWSKI^{6,7} hat gezeigt, wie man die Feinstrukturen von Röntgenabsorptionskanten auf Grund der Kronigschen Theorie deuten

kann, auch wenn die Elemente, aus denen der Kristall zusammengesetzt ist, sehr verschiedene Ordnungszahlen haben. Danach ist die Größe der gesuchten Diskontinuitäten der Absorption durch

$$J = C H_{\alpha\beta\gamma} (V_g)^2 \quad (3)$$

gegeben, worin C eine Konstante und $H_{\alpha\beta\gamma}$ die Häufigkeit ist, mit der die zu den Millerschen Indizes α, β, γ gehörige Ebene in dem Kristall

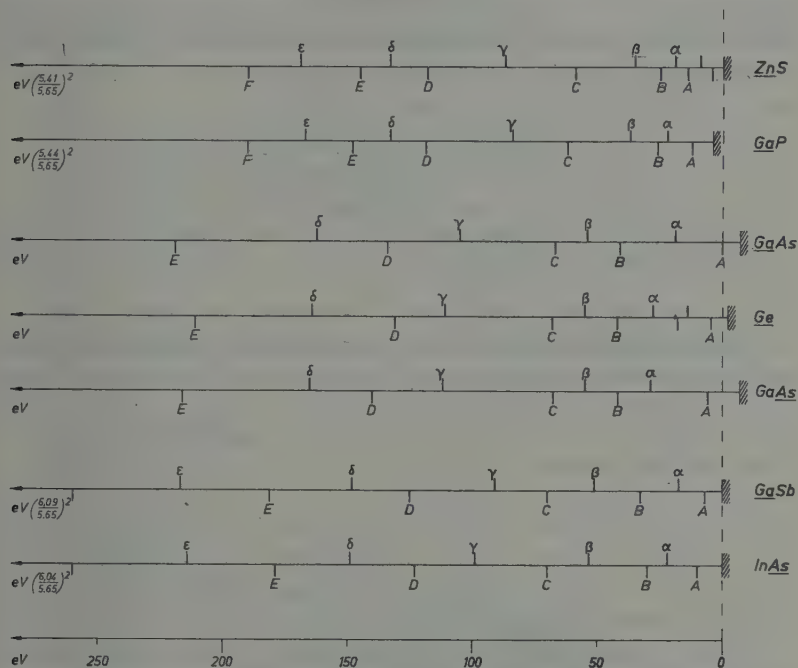


Fig. 5. Die nach der Kronigschen Theorie auf das Gitter des Gereduzierten Abstände der Maxima und Minima der K-Kantenstrukturen sämtlicher untersuchter Substanzen

vorkommt. V_g ist ein Fourier-Koeffizient des Gitterpotentials. Die für die Deutung wesentliche Abhängigkeit der Größe V_g von den Gitterdaten ist mit einigen Vernachlässigungen gegeben durch^{6,7}:

$$V_g \approx K = \sum_j e^{-2\pi i(\alpha x_j + \beta y_j + \gamma z_j)} Z_j. \quad (4)$$

Darin bedeuten x_j, y_j, z_j die Koordinaten des Atoms j in der Elementarzelle und Z_j die Ordnungszahl des Atoms. K entspricht dem Strukturfaktor für ein Gitter vom Zinkblende-Typ. In diesem Gitter kommen als reflektierende Ebenen nur diejenigen in Betracht, deren Millersche Indizes entweder alle gerade oder ungerade sind. Im Falle ungemischter Indizes kann der Strukturfaktor drei verschiedene Werte K annehmen.

Die Quadrate dieser Werte ergeben nach Formel (3), zusammen mit den Häufigkeiten der Ebenen ein Maß für die Größe der Diskontinuitäten. Für einen Vergleich der Substanzen untereinander kommt es nur auf die Relativwerte von K^2 an. Daher wird durch den größten der drei Werte von K^2 dividiert. Für eine $A_{III}B_V$ -Verbindung, deren Komponenten die Ordnungszahlen Z_1 und Z_2 haben, beträgt dieser Wert

$$K_{\max}^2 = 16 (Z_1 + Z_2)^2. \quad (5)$$

Beim Germanium ist $Z_1 = Z_2 = 32$ zu setzen. In Tabelle 4 sind die Werte von $K^2/16 (Z_1 + Z_2)^2$ für Ge, GaP und InAs angegeben.

Tabelle 4. Zahlenwerte von K^2/K_{\max}^2

Substanz	K_{\max}^2	K^2/K_{\max}^2 für $\alpha + \beta + \gamma =$		
		$4n+2$	$4n$	$4n \pm 1$
Ge . . .	$16 \cdot 64^2$	0	1	0,50
GaP . . .	$16 \cdot 46^2$	0,11	1	0,56
InAs . . .	$16 \cdot 82^2$	0,04	1	0,52

Diese drei Substanzen gehören je einer der drei Gruppen aus Fig. 5 an, deren Feinstrukturen nach Umrechnung auf die gleiche Gitter-

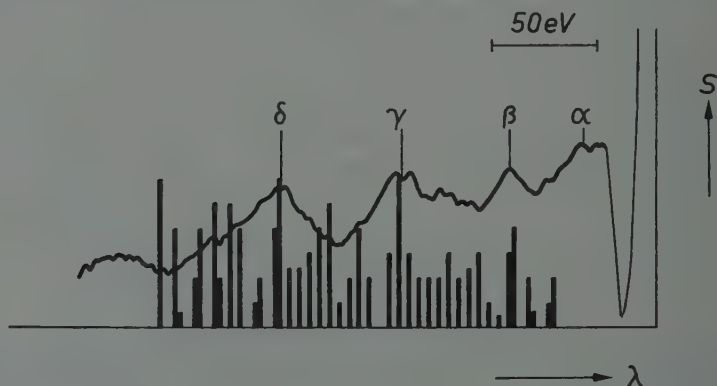


Fig. 6. Vergleich der berechneten Diskontinuitäten mit der Photometerkurve der Kantenstruktur des GaAs

konstante nicht zur Übereinstimmung gebracht werden konnten. Wenn Übereinstimmung mit dem Experiment vorliegt, so müssen sich die Werte für K^2/K_{\max}^2 innerhalb einer Spalte von Tabelle 4 erheblich unterscheiden. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die Berechnung der Häufigkeiten nach (3) liefert für alle Substanzen nahezu die gleichen Werte.

Es bleibt noch zu fragen, welche der drei Gruppen von Absorptionskanten mit der Theorie am besten übereinstimmt. Zu diesem Zweck werden in Fig. 6, ähnlich wie in früheren Untersuchungen^{2,6,7}, die nach

(3) ermittelten Relativwerte der Diskontinuitäten als senkrechte Striche aufgetragen. Die Höhe entspricht der nach (3) bestimmten Größe J , wobei die bereits erwähnten Vernachlässigungen gemacht wurden. Die Breite der Striche entspricht einer Ausdehnung von einigen eV, wie sie den Diskontinuitäten zukommt². Darüber ist die Photometerkurve von GaAs eingezeichnet. Die Photometerkurve muß um etwa 10 eV gegenüber dem Nullpunkt der Darstellung verschoben werden, weil die Absorption von Röntgenquanten erst bei einer Energie in verstärktem Maße beginnt, die etwa 10 eV über dem Nullpunkt des Gitterpotentials liegt².

Die Maxima β , γ und δ fallen ersichtlich mit besonders großen Diskontinuitäten zusammen und auch die Minima fallen auf Lücken zwischen den Strichen. Daher muß angenommen werden, daß die Theorie im vorliegenden Fall nur die Feinstruktur der Verbindungen richtig wiedergibt, deren Komponenten im periodischen System nahe beieinander liegen. Dies kann möglicherweise auch darin begründet sein, daß bei den verschiedenen Gruppen ein etwas anderer Bindungscharakter vorliegt.

2. *Die kantennahen Strukturen.* Neben dem Gebiet der Kronigschen Feinstruktur ist besonders das kantennahe Gebiet von Interesse. In diesem Bereich hebt das absorbierte Röntgenquant ein Elektron aus dem relativ scharfen K -Niveau in ein freies Niveau, das nur wenige eV über den obersten, bereits besetzten Niveaus liegt. In der Photometerkurve entspricht diesem Vorgang der steile Abfall der Schwärzung und das erste Minimum A (vgl. Fig. 7). Die Dichte dieser in Kantennähe vorhandenen freien Niveaus und die Übergangswahrscheinlichkeiten vom K -Niveau zu ihnen bestimmen das Absorptionsverhalten in diesem Bereich. Bei einem Isolator z. B. liegt ein vollständig leeres Band vor, das von einem vollständig besetzten Band durch eine verbotene Zone getrennt ist. Man hat in diesem Fall das erste Maximum der Absorption, d. h. das erste Minimum der Photometerkurve in einem größeren Abstand von dem geradlinigen Abfall zu erwarten, als bei einem Leiter mit einem nur teilweise gefüllten Band. Da das Band beim Isolator leer ist, sollte das Minimum auch besonders breit sein.

Eine Vergleichsmöglichkeit bietet sich bei den drei Verbindungen GaP , GaAs und GaSb . Wie von WELKER¹ dargestellt wurde, ergibt sich aus elektrischen und optischen Messungen, daß mit steigender Ordnungszahl der Komponenten einer $A_{III}B_V$ -Verbindung die metallischen Eigenschaften zunehmen, d. h. die verbotene Zone kleiner wird. In Fig. 7 sind die drei Kanten der genannten Verbindungen in der Nähe des Absorptionssprunges stark vergrößert dargestellt. Der Abstand des Minimums A und die Breite der verbotenen Zone nehmen mit abnehmender Ordnungszahl der zweiten Komponente zu. Nach Tabelle 2 betragen die Abstände des Minimums A 5,8 eV; 7,1 eV und 8,6 eV. Bei optischen

Messungen wurden bei den drei Verbindungen Absorptionsdiskontinuitäten bei Photonenenergien von 0,68 eV; 1,38 eV und 2,24 eV gefunden¹. Das Absorptionsverhalten mit Röntgenstrahlen zeigt demnach den gleichen Gang mit der Ordnungszahl der zweiten Komponente. Eine numerische Übereinstimmung ist schon deshalb nicht zu erwarten, weil

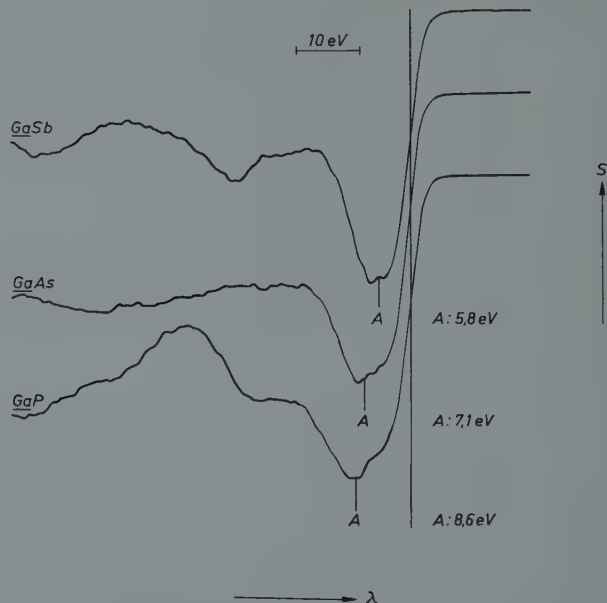


Fig. 7. Vergleich der Photometerkurven der Ga K-Kantenstrukturen der drei Verbindungen GaSb, GaAs und GaP. Photometriert im Maßstab 1:50. Die Abstände der mit A bezeichneten Minima sind von der senkrechten, durch die „Inflektionspunkte“ der drei Kurven gelegten Linie aus gemessen und in eV angegeben. Photometerkurven 1:2,5 verkleinert

die Niveaus, von denen aus die Energien gezählt werden, bei beiden Verfahren verschieden sein dürften. Weiterhin können andere Übergangswahrscheinlichkeiten aus der K-Schale und die geringere Auflösung der röntgenspektroskopischen Apparatur einen Einfluß haben.

Für die Anregung zu dieser Arbeit, wertvolle Ratschläge und sein ständiges Interesse möchte ich meinem verehrten Lehrer Herrn Professor Dr. E. SAUR besonders danken. Auch Herrn Professor Dr. W. HANLE bin ich für einige anregende Diskussionen zu Dank verpflichtet. Den Firmen AGFA-A.G., Leverkusen, E. Leitz und A. Pfeiffer, Wetzlar, sei auch an dieser Stelle für die Überlassung von Material und apparativen Hilfsmitteln gedankt. Weiterhin danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Münster i. Westf.

Magnetische, elektrische und elektronenoptische Untersuchungen zur thermischen Umwandlung kathodenzerstäubter Nickelschichten

Von

L. REIMER

Mit 3 Figuren im Text

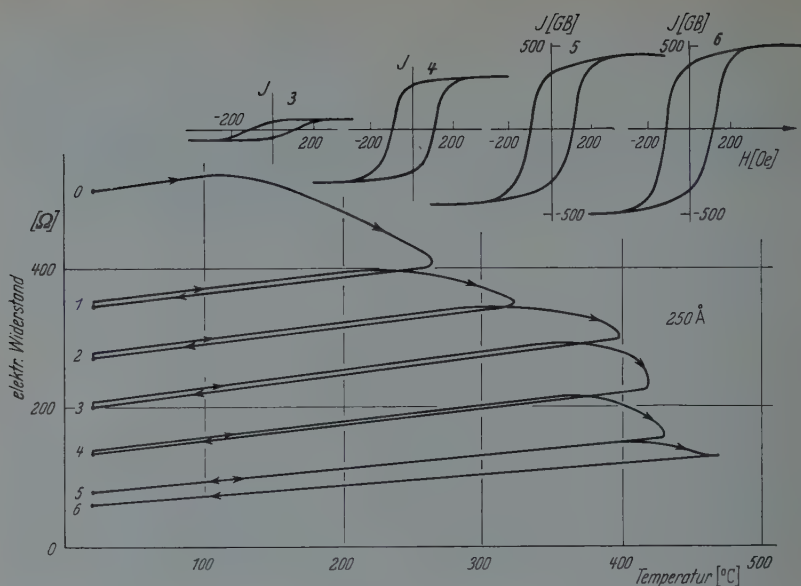
(Eingegangen am 5. August 1957)

Es wird über magnetische Messungen der Umwandlung von kathodenzerstäubten Nickelschichten mit hexagonaler Kristallstruktur in ferromagnetische Schichten mit kubischer Struktur bei etwa 400° C berichtet. Das Fortschreiten der Umwandlung wird mit Hilfe des elektrischen Widerstandes verfolgt und ferner werden Untersuchungen der Schichtstruktur mit Elektronen-Beugung und -Mikroskopie durchgeführt.

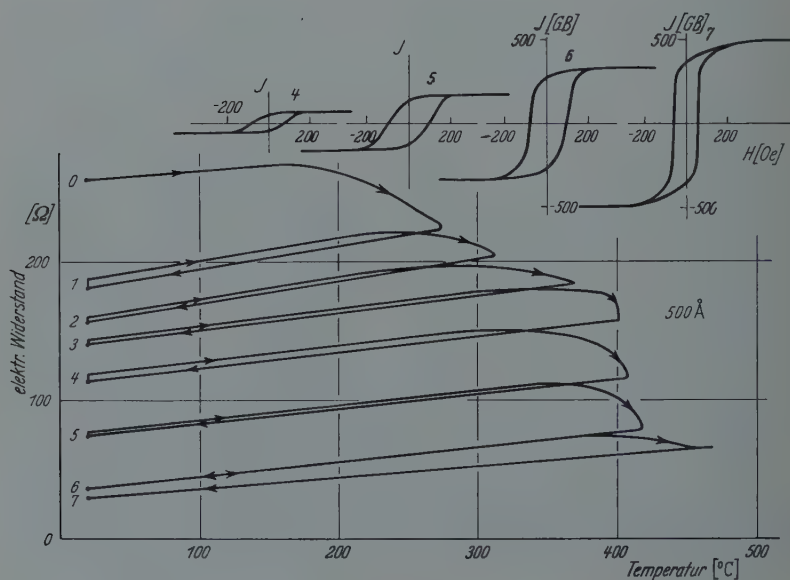
Die Struktur kathodenzerstäubter Nickelschichten ist bereits von mehreren Autoren untersucht worden [1], [2]. Es wird fast immer eine hexagonale Kristallstruktur beobachtet. INGERSOLL und HANAWATH [1] berichten, daß sich bei Erwärmung der kathodenzerstäubten Schichten die hexagonale Kristallstruktur in die normale kubische umwandelt, was sich in einer irreversiblen Änderung der elektrischen Leitfähigkeit bemerkbar macht. Diese Autoren erwähnen auch, daß die Schichten vor der Erwärmung unmagnetisch sind und nach der Umwandlung ferromagnetisch. Genauere magnetische Messungen dieser Umwandlung der kathodenzerstäubten Schichten sind noch nicht durchgeführt worden.

Im Rahmen der Untersuchungen des Verfassers [3] über die magnetischen Eigenschaften dünner Schichten (elektrolytisch abgeschieden und aufgedampft) wurden auch kathodenzerstäubte Schichten untersucht, um den Einfluß des Schichtherstellungsverfahrens zu analysieren. Über diese Ergebnisse soll in der vorliegenden Arbeit berichtet werden. Neben der magnetischen Untersuchung sind Beobachtungen mit Elektronen-Beugung- und -Mikroskopie durchgeführt worden, um Aussagen über die Schichtstruktur zu erhalten.

Bei der Untersuchung elektrolytisch niedergeschlagener und aufgedampfter Nickelschichten [3] ergab sich, daß das Schichtherstellungsverfahren nur einen geringen Einfluß auf die magnetischen Eigenschaften



a



b

Fig. 1 a—c. Änderung des elektrischen Widerstandes kathodenzerstäubter Nickelschichten in Abhängigkeit von der Temperatur und Veränderung der Magnetisierungskurve mit fortschreitender Temperatur (gemessen nach Abkühlung auf ZT). a 250 Å, b 500 Å Schichtdicke

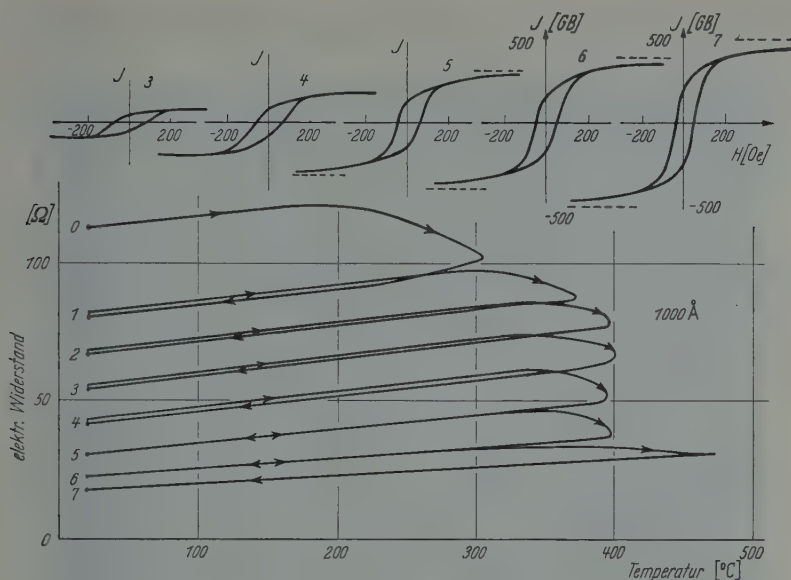


Fig. 1 c. 1000 Å Schichtdicke

ausübt. Bei Schichten dünner als 1000 Å werden die magnetischen Kenngrößen der Magnetisierungskurve durch die Ausbildung der Ein-domänenstruktur bestimmt und hängen nur von der Form und der Ausdehnung der Kristallite in Schichtebene ab. Unterschiede an dickeren Schichten werden durch innere Spannungen hervorgerufen, die z.B. an auf kalter Unterlage aufgedampften Nickelschichten größer als an elektrolytisch niedergeschlagenen sind.

Die Schichten wurden durch Kathodenzerstäubung von parallel angeordneten Nickeldrähten (1 mm Durchmesser) in Stickstoffatmosphäre bei einem Druck von 0,06 bis 0,07 Torr hergestellt. Die Schichtdickenzunahme betrug etwa 30 Å/min. Die Schichtdicke wurde nach der Herstellung durch Wägung ermittelt und mit der Dichte des kubischen Nickels (8,9 g/cm³) errechnet. Die Schichtdickenangabe der hexagonalen Ausgangsschichten ist daher nur eine formale Größe, da diese eine geringere Dichte aufweisen (s. unten) und vor allem die Schichten zusätzlich einen sehr lockeren Aufbau besitzen.

Um den Ablauf der Umwandlung bei erhöhter Temperatur im Hochvakuum zu verfolgen, wurden Widerstandsproben benutzt, die es erlaubten, die Temperung der Schichten in gewünschten Zwischenzuständen rechtzeitig zu unterbrechen. Die im selben Herstellungsgang erzeugten Proben für die magnetischen Messungen (Glasstreifen 70 × 4 mm) und die für Elektronenbeugung und -Mikroskopie mit SiO-Trägerfolien

bedeckten Blenden werden zusammen mit der Widerstandsprobe im Hochvakuum erhitzt. Die gesamte Umwandlung der hexagonalen Schichten in die kubische Kristallstruktur erfolgte in 6 bis 7 Stufen. Die magnetischen Messungen und die elektronenoptischen Untersuchungen wurden jeweils nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur durchgeführt.

Für drei verschiedene Schichtdicken ist in Fig. 1a—c der Verlauf des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen und ferner darüber die nach der jeweiligen Abkühlung gemessene Magnetisierungskurve. Zunächst nimmt der Widerstand der Schichten infolge Beseitigung von Störstellen und vermutlich auch Austreibung eingebauter Gasmoleküle ab. Nach der Abkühlung sind die

Schichten aber nach wie vor unmagnetisch. Die ersten Spuren des Ferromagnetismus werden immer dann beobachtet, wenn der steilere Abfall des elektrischen Widerstandes bei etwa 400°C einsetzt, der die Umwandlung in die kubische Phase anzeigt. (Durch den Lufteinlaß zur Entnahme der Proben für die magnetischen und elektronenoptischen Untersuchungen wird eine geringe irreversible Änderung des elektrischen Widerstandes gefunden, so daß ansteigender und abfallender Ast nicht immer zusammenfallen.)

In Fig. 2 sollen Photometerregistrierungen der Elektronenbeugungsaufnahmen einer 250 Å-Schicht nach der 2., 4. und 6. Abkühlung (Fig. 1) zeigen, daß im Zwischenstadium (4. Temperung) ein reines Gemisch hexagonaler und kubischer Kristalle in der Schicht vorliegt. Es wurden keinerlei neue Linien beobachtet, die auf eine hexagonale oder kubische

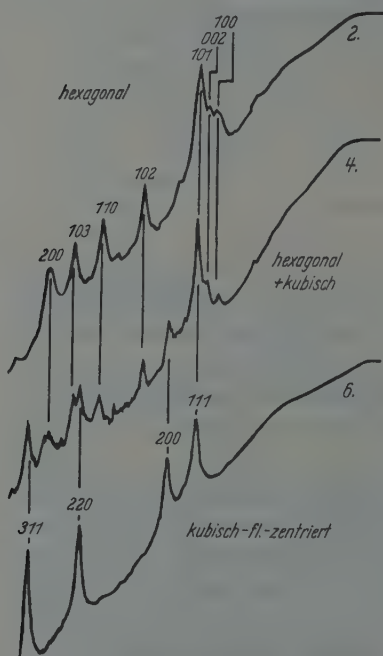
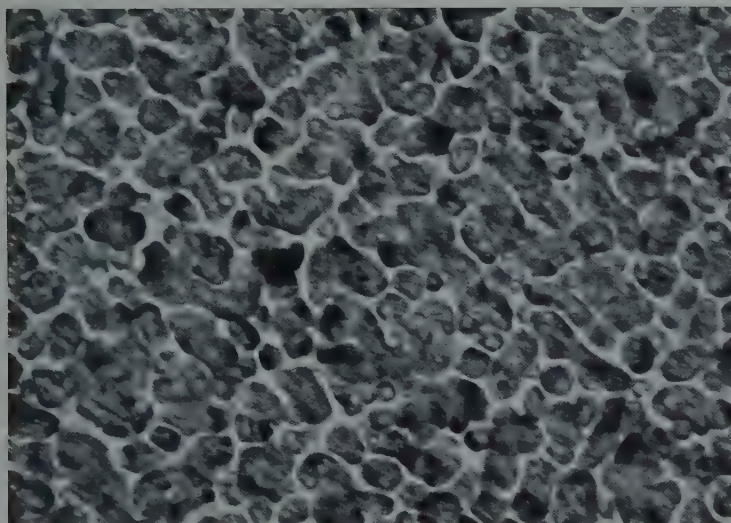


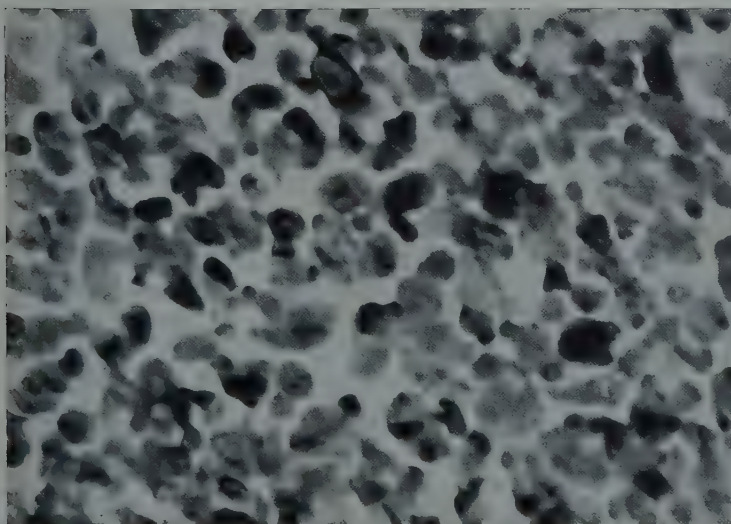
Fig. 2. Photometerregistrierung der Elektronenbeugungsaufnahmen einer 250 Å-Schicht nach der 2., 4. und 6. Abkühlung (s. Fig. 1a)

Struktur mit einer anderen Gitterkonstanten schließen lassen. Die Auswertung der Elektronenbeugung ergab als kristallographische Daten für die hexagonale Kristallstruktur (Mg-Type): $a = 2,64 \text{ Å}$, $c = 4,36 \text{ Å}$, $c/a = 1,62$. Während man aus der Abmessung der Elementarzelle des kubischen Nickels ($a = 3,52 \text{ Å}$) eine Dichte von $9,0 \text{ g/cm}^3$ berechnet, ergibt sich für die hexagonale Form eine Dichte von $7,2 \text{ g/cm}^3$.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Schichtstruktur nach der Herstellung und nach Beendigung der Temperung (Fig. 3) zeigen eine



a



b

Fig. 3 a u. b. Elektronenmikroskopische Abbildung einer 250 Å-Schicht. a Vor der Umwandlung (hexagonale Phase) und b nach der Umwandlung (kubisch-flächenzentrierte Phase). (Vergr. 130000mal)

Zunahme der Kristallitgröße von etwa 100 auf 500 Å (aus elektronenmikroskopischen Dunkelfeldaufnahmen der gleichen Schichten

entnommen). Man erkennt aus den Aufnahmen ferner, daß die Schichten sowohl vor als auch nach der Temperung nicht homogen aufgebaut sind. Insbesondere ergibt sich durch die erhöhte Beweglichkeit der Ni-Atome bei 400° C und auch durch die Dichtezunahme der Schichten eine Inselbildung in den getemperten Schichten, womit auch erklärt werden kann, daß selbst die dicksten Schichten von 1000 Å nach der Temperung noch einen dreimal höheren spezifischen elektrischen Widerstand als das kompakte Material zeigen.

Mit der mengenmäßigen Zunahme der kubischen Phase steigt auch die Sättigungsmagnetisierung an (Fig. 1a—c). Wesentliche Änderungen der magnetischen Eigenschaften wie Koerzitivkraft und relative Remanenz J_R/J_s (J_s = Sättigungsmagnetisierung) werden bei dieser Zunahme des ferromagnetischen Anteils dagegen nicht beobachtet. Da die spontane Umwandlung der hexagonalen in die kubische Form an mehreren Stellen einsetzen wird und im Zwischenstadium demnach Inseln von kubisch ferromagnetischem Material in hexagonal unmagnetischem eingebettet sind, wird die vom Verfasser [3] zur Deutung der früheren Ergebnisse gemachte Annahme bestätigt, daß die Formeln der Eindomänentheorie, die an sich für isolierte Einzelteilchen abgeleitet sind, auf dünne Schichten ohne Korrektur übertragbar sind. Die gegenseitige Kopplung der Kristallite durch Streufelder ist demnach gering. (In allen beobachteten Fällen besteht die Schicht aus Einzelkristalliten, die von der Unter- bis zur Oberseite der Schichten durchgehen. Nur bei kalt aufgedampften Schichten ist dies nicht der Fall. Die Kristallitgröße ist dort kleiner als die Schichtdicke und die magnetischen Eigenschaften ließen sich auch nicht auf der Basis der Eindomänentheorie verstehen [3].)

Die beobachteten Koerzitivkräfte von etwa 150 Oe bei Schichtdicken zwischen 100 und 250 Å an den getemperten Schichten sind im Einklang mit früheren Untersuchungen des Verfassers [3] an aufgedampften und elektrolytisch niedergeschlagenen Nickelschichten, die einen Zusammenhang zwischen Koerzitivkraft und Kristallitausdehnung in Schichtebene lieferten, wenn die Schichten so dünn sind, daß sie aus Eindomänenbereichen bestehen.

Nach der Heisenbergschen Theorie des Ferromagnetismus, die einen Zusammenhang des Austauschintegrals mit dem Verhältnis Atomabstand/Durchmesser der 3d-Schale liefert, müßte eigentlich die hexagonale Nickelmodifikation noch ein positives Austauschintegral und damit Ferromagnetismus zeigen. Diese einfache Heisenbergsche Theorie wird aber z. B. auch vom γ -Fe verletzt, was man nur bei Berücksichtigung der Bandstruktur erklären kann (siehe z. B. BADER [4]). Da man die Bandstruktur hexagonaler Metalle noch nicht berechnen kann, sind

ähnliche Betrachtungen für das hexagonale Nickel nicht möglich. Wenn auch kein Ferromagnetismus bei Zimmertemperatur beobachtet wurde, so ist es doch möglich, daß der Curie-Punkt der hexagonalen Schichten unterhalb der Zimmertemperatur liegt. Messungen an dickeren Schichten (2000 Å) bei -190°C ergaben aber, daß bei dieser Temperatur die Sättigungsmagnetisierung bei einem Feld von 2000 Oe auf jeden Fall kleiner als 5 Gß ist.

Literatur

[1] BREDIG, G., u. E. SCHWARZ v. BERGKAMPF: Z. phys. Chem., Bodenstein-Festband **1931**, 172. — [2] INGERSOLL, L.R., and J.D. HANAWALT: Phys. Rev. **34**, 972 (1929). — [3] REIMER, L.: Z. Naturforsch. **10a**, 1030 (1955); **11a**, 611 (1956); **12a**, 550 u., 558 (1957). — Z. Physik **148**, 527 (1957). — [4] Beitrag von F. BADER in W. KÖSTER, Beiträge zur Theorie des Ferromagnetismus und der Magnetisierungskurve. Berlin: Springer 1956.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule, Karlsruhe

Die Emission negativer Ionen bei Einwirkung von Chlormolekülen auf Caesiumoberflächen

Von

K. RÖHRDANZ und K. ULMER

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 19. Juli 1957)

Es wurden die negativen Ionen untersucht, die bei der Einwirkung von Chlorgas auf aufgedampfte Caesiumschichten im Hochvakuum neben Elektronen emittiert werden. Sie konnten als Chlormolekülionen von etwa 0,2 eV Energie identifiziert werden. Ihr Anteil an der Gesamtemission ergab sich zu 25%.

An instationären Oberflächen verschiedener Metalle und Nichtmetalle, d.h. an Oberflächen, die etwa infolge einer vorausgegangenen Behandlung¹ oder einer chemischen² oder sonstigen Einwirkung eine Veränderung erleiden, können während dieser Zustandsänderung Ladungsträger emittiert werden*. Diese Erscheinung wird häufig als „Nachemission“ bezeichnet. Als Ladungsträger werden dabei allgemein Elektronen angenommen. Für den Fall der Einwirkung von chemisch aktiven Gasen auf chemisch aktive Metalle fanden bereits HABER und JUST und sehr viel später GEIGER², daß dabei auch negative Ionen emittiert werden können. So stellte GEIGER bei dem System Cs-J₂ einen Ionenanteil von 42% der Gesamtemission fest. Bei Cs-Cl₂ betrug dieser 22%.

Nach der von GEIGER angegebenen Methode wurden die von ihm festgestellten, jedoch nicht identifizierten negativen Ionen des Systems Cs-Cl₂ genauer untersucht.

Die verwendete Glas-Reaktionskammer, in der die Versuche bei Hochvakuum durchgeführt wurden, gleicht in ihrer Form einem Dewar-Gefäß. Ihr wesentlicher Teil sind zwei koaxiale Zylinder, deren einander

* Gegenstück zur „klassischen“ Ladungsträgeremission z.B. beim glühelektrischen und lichtelektrischen Effekt, die nicht notwendig mit einer Veränderung der Oberfläche verbunden ist und die man daher als Emission an stationären Oberflächen bezeichnen könnte.

¹ SEEGER, K.: Z. Physik **141**, 221 (1955). — LOHFF, J.: Z. Physik **146**, 436 (1956).

² HABER, F., u. G. JUST: Ann. Phys. **30**, 411 (1909); **36**, 308 (1912). — DENISOFF, A. K., u. O. W. RICHARDSON: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **150**, 495 (1935). — PAPROTH, H., W. RATHJE u. I. N. STRANSKI: Z. Elektrochem. **56**, 409 (1952). — GEIGER, W.: Z. Physik **140**, 608 (1955). — LOHFF, J.: Naturwiss. **44**, 228 (1957). — WÜSTENHAGEN, J.: Naturwiss. **44**, 228 (1957).

zugewandte Flächen leitfähig gemacht sind. Zusätzlich ist die Innenfläche des äußeren Zylinders mit Cs bedampft. Die Durchmesser der Zylinder sind 6,3 cm bzw. 2,25 cm. Ihre wirksame Höhe beträgt etwa 10 cm. Das Chlorgas strömt durch eine Kapillare langsam in die Kammer. Die an der Cs-Schicht des äußeren Zylinders ausgelösten Ionen werden durch eine an die Zylinder angelegte elektrische Spannung (Außenzylinder-Kathode) radial nach innen beschleunigt und unterliegen gleichzeitig der Einwirkung eines dazu senkrechten axialen Magnetfeldes von maximal 1500 Gauß, das durch eine Luftspule erzeugt wird. Es wird der Emissionsstrom in Abhängigkeit von Kammer-spannung und

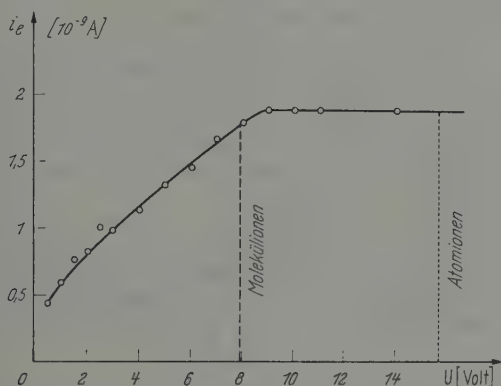


Fig. 1. Emissionsstrom in Abhängigkeit von der Kammer-spannung (Magnetspulenstrom = 2,5 Amp)

Spulenstromstärke gemessen. Bei dem angewandten Verfahren läßt es sich nicht vermeiden, daß sich auch auf der Außenfläche des inneren Zylinders Cs niederschlägt. Das bedeutet jedoch keine Schwierigkeit, denn nach GEIGER werden nur negative Ladungsträger ausgelöst, die von der Anodenfläche aus nicht zum Emissionsstrom beitragen können. Außerdem ist durch die Geigerschen Messungen sichergestellt, daß die Ionen nicht im Gasraum durch Anlagerung von Elektronen entstehen, sondern von der Cs-Schicht herrühren.

Als erstes Ergebnis konnte in guter Übereinstimmung mit GEIGER festgestellt werden, daß der Anteil der Ionen an den ausgelösten Ladungsträgern 25% beträgt. Die Elektronen, die nicht Gegenstand dieser Untersuchung waren, gelangen bereits bei einem Magnetfeld von etwa 50 Gauß nicht mehr zur Anodenfläche. Die Meßkurven der Fig. 1 und 2 zeigen nur den Ionenanteil der Emission. Die Verteilung des elektrischen und magnetischen Feldes in der Reaktionskammer entspricht der eines Magnetrons. Durch Anwendung der Theorie von HULL³ kann man die Ionen als Chlormolekülionen identifizieren. In

³ HULL, A. W.: Phys. Rev. **18**, 31 (1921).

Fig. 1 und 2 sind die theoretisch zu erwartenden Werte der Kammer-
spannung bzw. des Spulenstroms für die Knickstellen der Kurven bei
Chloratom- bzw. Chlormoleküli-onen eingetragen. Außerdem ist in Fig. 2
der Abfall des Ionenstroms geradlinig bis zur Abszissenachse extrapoliert.
Ein solcher linearer Abfall entspricht monoenergetischen Ionen von
etwa 0,2 eV, die isotrop von der Kathodenfläche ausgehen. Da jedoch

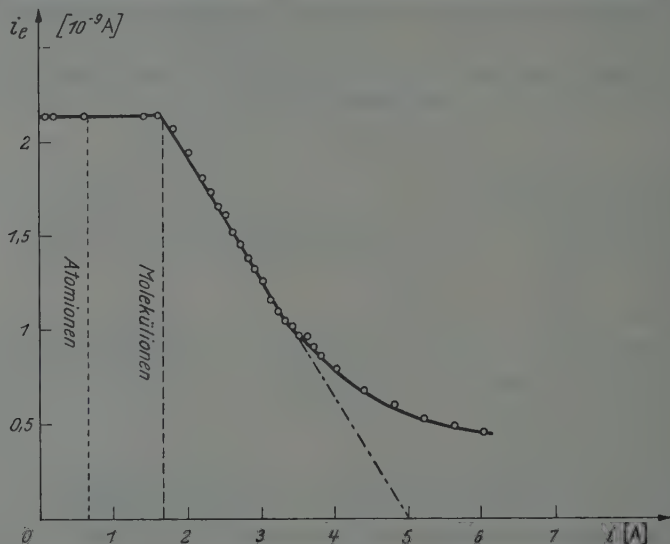


Fig. 2. Emissionsstrom in Abhängigkeit vom Magnetspulenstrom (Kammerspannung = 5,3 V)

die Ursache des bei großen Magnetfeldern (Fig. 2) nicht mehr ablenk-
baren Reststroms von $5 \cdot 10^{-10}$ A noch nicht bekannt ist und außerdem
Unsicherheiten über die genaue Größe des Kontaktpotentials bestehen,
kann nur gesagt werden, daß eine solche Energieverteilung mit den
bisherigen Messungen verträglich ist. Sicher ist aber, daß keine Max-
wellsche Energieverteilung vorliegt.

Aus dem Laboratorium für Technische Physik der Technischen Hochschule München

Über die Thermolumineszenz von natürlichem Flußspat

Von

K. LUCHNER*

Mit 9 Figuren im Text

(Eingegangen am 24. Juli 1957)

Die Thermolumineszenz eines natürlichen Flußspates wird mit einer Apparatur, die in einem relativ großen Spektralbereich als Quantenzähler arbeitet, nach der Methode der glow-Kurven absolut gemessen. Die einzelnen glow-Maxima wurden isoliert dargestellt und die Dosisabhängigkeit der Anregung, sowie Änderungen der Anregung durch Lagerung und durch thermische Vorbehandlung des Kristalles untersucht.

Die Diskussion der glow-Kurven ermöglicht die Bestimmung der trap-Tiefe, Abschätzung von Reaktionskonstanten und Unterscheidung zwischen mono- und bimolekularem Leuchtmechanismus. Die natürliche Anregung konnte durch künstliche Anregung nicht reproduziert werden. Dies liegt offensichtlich daran, daß das Haftstellenspektrum des Kristalles durch thermische Behandlung geändert wird.

1. Einleitung

Die Thermolumineszenz von Mineralien ist eine schon lange bekannte Erscheinung. Sie wurde an Flußspat entdeckt und zunächst als mineralogisches Phänomen untersucht. Von ihren physikalischen Grundlagen weiß man heute, daß für die Anregung meistens natürliche radioaktive Elemente, die das Mineral in geringem Maß enthält, verantwortlich sind. Die Energiespeicherung erfolgt an Gitterstörungen; die Lumineszenzemission geschieht an Verunreinigungen, meist seltenen Erden [1]. Man kann eine Anregung auch künstlich erzielen: FRISCH [2] erhielt an Steinsalz durch Beschuß mit langsamen Elektronen Thermolumineszenz.

Über die Prozesse der Anregung ist nur wenig bekannt. Eine Kenntnis dieser Prozesse und ihrer Gesetzmäßigkeiten wäre wünschenswert; sie würde uns in die Lage versetzen, Aussagen über die Vorgeschichte des Kristalles zu machen. In vielen Fällen gelang es bisher nicht, die natürliche Anregung und damit die Vorgeschichte des Kristalles künstlich zu reproduzieren. In der vorliegenden Arbeit werden deshalb die Verhältnisse, welche die natürliche und die künstliche Anregung betreffen, studiert.

* Diss. T. H. München.

Die Gesetzmäßigkeiten der Anregung dürften geklärt sein, wenn man die Parameter für den Übergang der Elektronen in die Gitterstörungen mit verschiedenen Haftenergien (trap-Tiefen) kennt. Die Anregung ist meßbar durch die emittierte Thermolumineszenzintensität, welche ihrerseits wieder von der Art des Leuchtprozesses abhängt. Beim Studium der Anregung mit Hilfe der Thermolumineszenz muß man also gleichzeitig fragen nach der Anzahl gespeicherter Elektronen, nach ihrer Bindungsenergie und nach der Art des Leuchtprozesses. Zur Bearbeitung dieses Fragenkreises ist die Methode der glow-Kurven, d.h. die Messung der Thermolumineszenz bei kontinuierlicher Temperaturerhöhung, geeignet.

Glow-Kurven wurden erstmals von URBACH [3] gemessen. Dabei wurde festgestellt, daß der Kristall während des Aufheizens ein oder mehrere Male aufleuchtet. RANDALL und WILKINS [4] haben als erste versucht, daraus die Energie, mit der die Elektronen an die Gitterstörungen gebunden sind, zu berechnen. Diese Methode wurde weiter ausgebaut (s. Abschn. 4); man kann damit die Haftenergie genau bestimmen, zwischen mono- und bimolekularem Leuchten unterscheiden und Aussagen über strahlungslose Übergänge machen.

Als Meßobjekt wird hier dunkelvioletter Wölsendorfer Flußspat verwendet.

2. Meßanordnung

Die Apparatur ist, wie üblich, aus einem Ofen, einem Photomultiplier und einem Verstärker mit Registriergerät* zusammengesetzt. Der optische Teil ist in einen lichtdichten Kasten eingebaut.

Der Ofen besteht aus einem zylindrischen Kupferblock mit einer Heizpatrone. Seine Temperatur wird durch ein in den Kupferblock eingeführtes Thermoelement gemessen. Die verwendeten Aufheizgeschwindigkeiten lagen zwischen 0,2 und 1,5 $\frac{\text{Grad}}{\text{sec}}$. Durch Anwendung vorher ausprobiertter Aufheizprogramme konnte eine gute Konstanz der Aufheizgeschwindigkeit erzielt werden. Von 40 bis 450° C weicht die Temperatur nirgends mehr als 0,5% von einer Geraden ab. Über kleinere Temperaturbereiche ist diese Abweichung noch geringer. Der Kupferblock hat axial eine zylindrische Bohrung, deren Querschnitt 1 cm² und deren Tiefe 1,3 cm beträgt. In ihr liegt das jeweils zu untersuchende Kristallpulver in einer Schichtdicke von etwa 1 mm. Die Pulveroberfläche wird auf die Kathode des Photomultipliers (Du-Mont 6292) optisch abgebildet.

* Für die Überlassung des zweispurigen Registriergerätes zur Aufzeichnung des Temperatur- und Intensitätsverlaufes sei der Firma I.C. Eckart, Stuttgart, Bad Cannstatt, herzlich gedankt.

Die Selektivität der Photokathode erschwert quantitative Messungen, da sich oft während des Aufheizens die spektrale Zusammensetzung des Lichtes ändert. Es war deshalb wünschenswert, die Selektivität in einem möglichst großen Spektralbereich zu kompensieren. Diese Kompensation geschieht durch das in Fig. 1a dargestellte Filter.

Die von telezentrischem Strahlengang durchleuchtete Fläche ist teilweise mit verschiedenen Farbgläsern abgedeckt. Das Filter wirkt dadurch wie eine Blende, deren Öffnung von der Wellenlänge des einfallenden Lichtes abhängt. Im Maximum der Multiplier-Empfindlichkeit beträgt seine Durchlässigkeit etwa 40% (Fig. 1b). Der Abfall der Multiplierempfindlichkeit zu beiden Seiten des Maximums wird durch steigende Durchlässigkeit des Filters ausgeglichen. Im kurzwelligen Teil geschieht dies hauptsächlich durch das Schottfilter UG 4, im langwelligen durch OG 1. Die Filter und ihre Flächenverhältnisse wurden so gewählt, daß die Apparatur als Quantenzähler arbeitet. Dies hat seinen Grund darin, daß die Lumineszenzintensität theoretisch definiert wird als die Anzahl leuchtender Übergänge pro Zeiteinheit.

Die Empfindlichkeit der Apparatur $\left(\frac{\text{Multipliertrom}}{\text{eingestrahle Leistung}} \right)$, aufgetragen über der Wellenlänge, muß deshalb auf einer durch den Nullpunkt gehenden Geraden liegen.

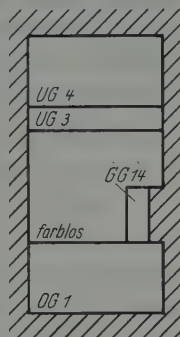


Fig. 1a. Filter zur Kompensation der Selektivität des Photomultipliers. Blickrichtung identisch mit Einfallrichtung des Lichts

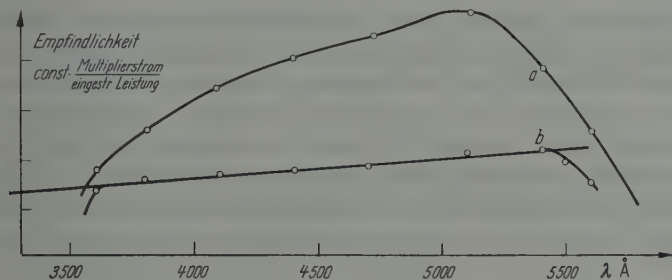


Fig. 1b. Spektrale Empfindlichkeit a des Multipliers, b der gesamten Apparatur mit Filter

Zur Eichung war an der Stelle des Kristallpulvers (Meßstelle) eine Mattscheibe angebracht. Diese wurde von unten gleichmäßig beleuchtet (gefiltertes Licht, Bandbreite etwa 150 Å). Das von der Mattscheibe emittierte Licht wurde mit einem Photoelement direkt, mit dem Multiplier nach Durchlaufen von Optik und Filter gemessen. Die relative spektrale Empfindlichkeit des Photoelements war aus Angaben der Lieferfirma Dr. B. Lange, Berlin, bekannt.

Die Meßpunkte in Fig. 1b zeigen, daß die Apparatur mit Filter ohne wesentlichen Empfindlichkeitsverlust im Bereich $3600 \lesssim \lambda \lesssim 5500 \text{ Å}$ als

Quantenzähler arbeitet. Der verwendete Kristall emittiert in den beiden ersten glow-Maximis zwei Banden, die etwa gleich stark sind. Eine davon liegt bei etwa 4900 Å, die andere liegt bei etwa 5800 Å und damit außerhalb des Bereiches konstanter Quantenausbeute. Für absolute Angaben der Lumineszenzemission wird diese Bande dadurch berücksichtigt, daß die Meßwerte der beiden ersten glow-Maxima mit dem Faktor 2 multipliziert werden. Alle anderen glow-Maxima liegen im Violetten.

Die absolute Empfindlichkeit der Apparatur konnte mit einem radioaktiven Leuchtstoff (ZnS-Pulver mit $2 \frac{\mu\text{g Ra}}{\text{g}}$, Lichtausbeute etwa 25 %) bestimmt werden. Dabei wurde der Leuchtstoff, dessen Emission in Quanten/sec abgeschätzt werden kann, in dünner Schicht an die Meßstelle gebracht und der Multiplierstrom gemessen. Für Strahlung, welche innerhalb des Bereiches konstanter Quantenausbeute liegt, ergab sich bei einer Multiplier-Spannung von etwa 1400 V $1 \mu\text{A} \triangleq 1,4 \cdot 10^{10} \frac{\text{Quanten}}{\text{sec}}$ $\pm 30\%$. Darin sind sämtliche geometrischen Faktoren enthalten. Mit diesem Leuchtstoff wurde bei allen Messungen immer die gleiche Empfindlichkeit eingestellt bzw. bei verschiedener Empfindlichkeit wurde an Hand der Leuchtstoffintensität das Meßergebnis auf die oben angegebene Absolutempfindlichkeit normiert. Damit war die natürliche Thermolumineszenz langfristig auf etwa $\pm 4\%$ reproduzierbar.

3. Meßergebnisse

a) *Meßobjekt.* Alle Messungen wurden an pulverisiertem natürlichen Flußspat* durchgeführt. Das Mineral ist inhomogen dunkelviolett bis farblos. Vor Beginn der Meßreihen wurden eine größere Menge pulverisiert (Korngröße $\lesssim 0,2 \text{ mm}$) und gemischt. Die Radioaktivität (α -Strahlung) des Pulvers ist lokal sehr verschieden. Sie wurde mehrere Male gemessen, wobei nach jeder Messung die Pulverfläche (etwa 25 cm^2) umgeschichtet wurde. Im allgemeinen erhielt man dabei nur Nulleffekt, einmal zeigte sich jedoch eine α -Aktivität von etwa 18 ppm Uranäquivalent**.

Um den Kristall vor Beginn der künstlichen Anregung in unangeregten Zustand zu versetzen, wurde er an Luft bei 550°C ausgeheizt. Dabei entfärbt er sich. Die Abkühlung auf Zimmertemperatur dauerte etwa 1 Std. Leider konnte die natürliche Anregung durch UV-Bestrahlung (300 Std Xe-Höchstdrucklampe, ungefiltert) nicht völlig ausgeleuchtet werden. Dies wäre jedoch wünschenswert um feststellen zu können, ob

* Bezogen von der Mineralienhandlung Maucher, München-Pasing.

** Diese Messung wurde ausgeführt am Physikalischen Institut der Universität Bern.

durch die Temperung neben dem Verschwinden der natürlichen Anregung noch andere Änderungen im Kristall bewirkt werden. Jedenfalls ist zu beachten, daß die künstliche Anregung an einem zwar unangeregten, aber thermisch vorbehandelten Kristall vorgenommen wird.

Künstliche Anregung geschah durch α - oder β -Bestrahlung. Bei der α -Bestrahlung war das Pulver dicht in einen Behälter eingeschüttelt, der dann evakuiert und mit Ra-Emanation gefüllt wurde. Bei der β -Bestrahlung befand sich das Pulver in einer Schichtdicke von $240 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ dicht über einem flächenförmigen Sr^{90} — Y^{90} -Präparat. Die entstehende Dosisleistung wurde zu $1,2 \cdot 10^4 \frac{\text{rad}}{\text{h}} \pm 20\%$ abgeschätzt.

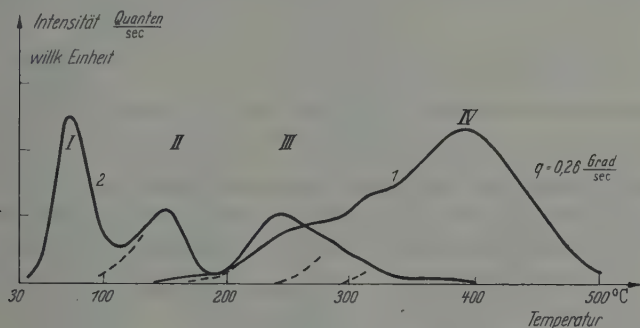


Fig. 2. Glow-Kurven 1 nat. Flußspat, 2 nach Ausheizen und β -Bestrahlung mit $4,8 \cdot 10^4$ rad

b) *Glow-Kurven des natürlich und künstlich angeregten Kristalles.* Fig. 2 zeigt die glow-Kurven des Kristalles im natürlichen Anregungszustand und nach künstlicher Anregung. Die einzelnen Leuchtmaxima werden im folgenden als glow-Banden I mit IV bezeichnet. Der Vergleich beider Kurven zeigt, daß nach künstlicher Anregung glow-Bande IV, welche im natürlichen Zustand sehr stark auftritt, nicht mehr erscheint. Umgekehrt erhält man bei künstlicher Anregung zwei Banden I und II, welche in der natürlichen Thermolumineszenz nicht auftreten. Bande III kommt in beiden Kurven vor und besteht, wie später gezeigt wird, aus mehreren nahe beisammen liegenden Banden.

Die einzelnen Banden sind so nahe benachbart, daß sich einem Intensitätsabfall schon der Anstieg zum nächsten Maximum überlagert. Diese Überlagerung stört die genaue Diskussion der Form der glow-Bande eines einzelnen Haftstellenniveaus. Die Banden I, II und IV können jedoch isoliert von dieser Überlagerung dargestellt werden: Man heizt zunächst Niveau I derart aus, daß sich II dabei noch nicht merklich entleert. Dies geschieht dadurch, daß man etwa bis zum Maximum I erwärmt und dann die Temperatur so lange konstant hält, bis die Phosphoreszenz verschwunden ist. Dann heizt man normal weiter und

bekommt den Flankenanstieg von II. Ähnlich verfährt man mit den folgenden Banden. Die auf diese Weise erhaltenen Flankenanstiege sind in Fig. 2 gestrichelt eingetragen. Den ungestörten Intensitätsabfall

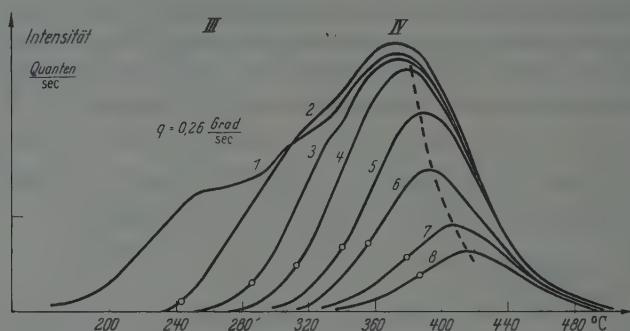


Fig. 3. Glow-Kurven der nat. Anregung nach 6 min Temperung. Die Temperatur der Temperung ist durch kleine Kreise angegeben

erhält man, indem man den darauf folgenden Anstieg von der zusammenhängend registrierten Kurve subtrahiert. Zur Isolierung der Bande IV erfolgte die Temperung jeweils 6 min auf Temperaturen zwischen 242 und 386° C. Die nach dieser Behandlung erhaltenen glow-Kurven sind in Fig. 3 dargestellt. Man sieht zunächst, daß mit steigender Temperungs-

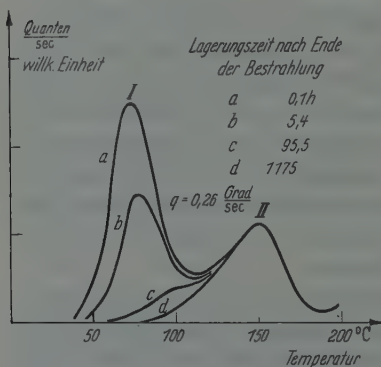


Fig. 4a. Glow-Kurven, verschiedene Lagerungszeiten nach Beendigung der Bestrahlung. Lagertemperatur 25° C

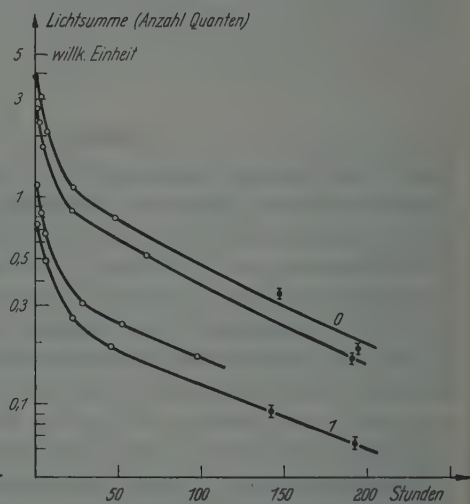


Fig. 4b. Zeitliche Änderung der Lichtsumme aus Bande I bei verschiedener Anfangsanregung. Dosis bei den Kurven 0 und 1: $24 \cdot 10^4$ rad bzw. $1,1 \cdot 10^4$ rad

temperatur Bande III verschwindet (Kurven Nr. 1 mit 3) und daß dann Bande IV symmetrisch zum Maximum bleibt und immer schwächer wird (4 mit 8). Das Maximum verschiebt sich dabei zu höheren Tempera-

turen. Diese Verschiebung bildet später noch einen wichtigen Teil der Diskussion.

Das Anwachsen des Maximalwertes von 1 nach 2 liegt an der Grenze der Meßgenauigkeit, wurde aber in mehreren Meßserien festgestellt.

c) *Thermische Instabilität der Anregung.* Läßt man künstlich angeregtes Material bei Zimmertemperatur längere Zeit liegen und mißt dann die glow-Kurve, so kann man eine Änderung der Bande I beobachten. Fig. 4a zeigt glow-Kurven nach verschiedenen Lagerungszeiten. Man sieht die Abnahme und schließlich das völlige Verschwinden von Bande I. In Fig. 4b ist die Lichtsumme dieser Bande in Abhängigkeit

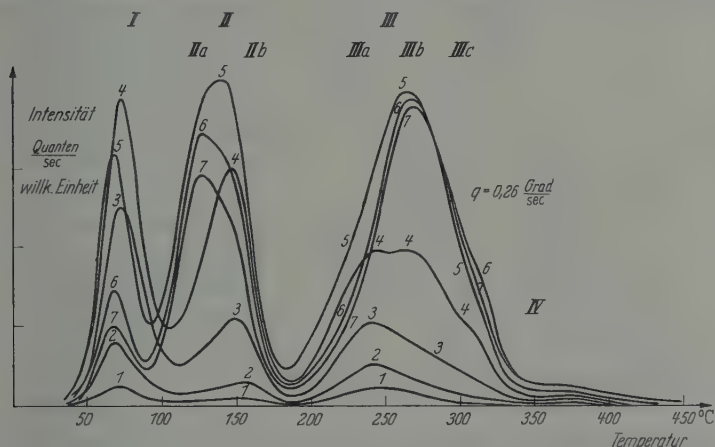


Fig. 5. Glow-Kurven nach künstlicher Anregung (β -Bestrahlung) verschiedener Dosis

Bestrahlungsdosis:	Kurve 1	$0,4 \cdot 10^4$ rad	Kurve 5	$110 \cdot 10^4$ rad
	2	1,2	6	1070
	3	4,8	7	1480
	4	22		

von der Lagerungszeit dargestellt. Die vier Kurven entsprechen vier verschiedenen Anfangsanregungsdichten.

Glow-Bande II ist bei schwacher Anregung und Zimmertemperatur stabil. Die Besetzung von Niveau III blieb bei langsamer Entleerung der flacheren Niveaus ungeändert und IV änderte sich höchstens in dem in Abschn. b beschriebenen Maße.

Eine an Bande II nach starker Anregung aufgetretene Instabilität wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

d) *Variation der Bestrahlungsdosis.* Mit zunehmender Dosis (β -Bestrahlung) erhält man die in Fig. 5 dargestellten glow-Kurven Nr. 1 mit 7.

In Bande I erscheint ein Anwachsen der Lichtsumme von Nr. 1 bis 4 und eine Wiederabnahme von Nr. 5 bis 7. Bemerkenswert ist diese

Wiederabnahme mit steigender Dosis. Das Maximum zeigt die Tendenz, sich mit steigender Dosis zu geringeren Temperaturen zu verschieben.

Auch in Bande II erhält man zunächst ein Anwachsen der Lichtsumme von 1 bis 5 und eine Wiederabnahme von 5 bis 7. Das Maximum verschiebt sich dabei stark zu tieferen Temperaturen. Wie später gezeigt wird, besteht Grund zu der Annahme, daß diese Verschiebung durch zwei sehr dicht benachbarte Banden IIa und IIb vorgetäuscht wird. Bei schwacher Anregung dominiert IIb (etwa bis Kurve 4), bei

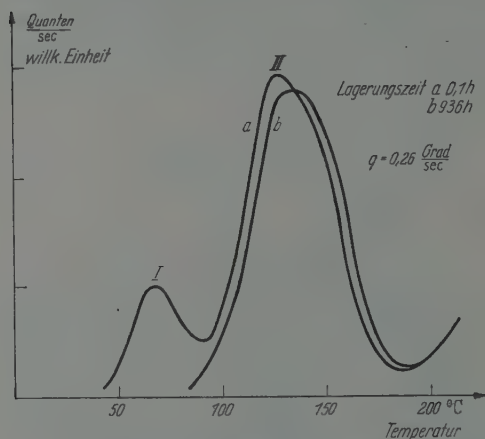


Fig. 6. Änderung der glow-Bande II nach langer Lagerung

starker Anregung IIa; die relative Besetzung der Niveaus IIa und IIb ist also stark dosisabhängig. Die Verschiebung des Schwerpunktes von IIb nach IIa bildet sich nach langem Lagern wieder zurück. Fig. 6 zeigt Kurve Nr. 7 aus Fig. 5 unmittelbar nach der Anregung (a) und nach langer Lagerung (b). Die Lichtsumme der Bande II ändert sich dabei nicht.

Bande III besteht aus mindestens drei dichtbenachbarten Banden a, b und c. Auch hier tritt eine dosisabhängige relative Besetzungsänderung auf, wie z.B. an den Kurven 3, 4 und 5 (Fig. 5) zu sehen ist.

Bande IV, die stärkste in der natürlichen Anregung, tritt nur unwesentlich in Erscheinung. Auch durch Bestrahlung bei erhöhter Temperatur (190° C) konnte diese Bande nicht stärker angeregt werden.

Die in den Banden I mit III ausgestrahlten Lichtsummen sind in Fig. 7 in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis dargestellt. Für jede dieser Banden sieht man dabei die anfängliche Zunahme, einen Maximalwert und die Wiederabnahme der gespeicherten Lichtsumme mit steigender Dosis.

Bei Bande I ist zu beachten, daß sie bei Zimmertemperatur instabil ist. Deshalb wird bei langdauernder Anregung ein Teil der Lichtsumme schon während der Anregung ausgestrahlt. Dieser Effekt allein würde jedoch zu einer Sättigung führen (gestrichelte Kurve).

Die Wiederabnahme der Lichtsumme könnte durch eine zunehmende Eigenabsorption des Pulvers infolge Strahlungsverfärbung bedingt sein. Daß diese Eigenabsorption jedoch nur unwesentlich an der Wiederabnahme beteiligt ist, wurde durch Vergleich zweier glow-Kurven aus

stark bestrahltem Material gezeigt. Bei der Messung dieser glow-Kurven befand sich im optischen Strahlengang an einer Zwischenabbildung eine dünne Schicht Kristallpulvers, welche somit als Filter wirkte und deren Dicke etwa der der leuchtenden Pulverschicht entsprach. Die als Filter wirkende Schicht bestand einmal aus unverfärbtem Material, und einmal aus dem stark verfärbten Material, dessen glow-Kurve gemessen wurde. Der Einfluß der Absorption betrug höchstens 10%.

Bei Anregung mit α -Strahlen (10^7 rad) trat Bande I nicht auf. Während der Bestrahlungsdauer von etwa 2 Monaten war das Pulver auf

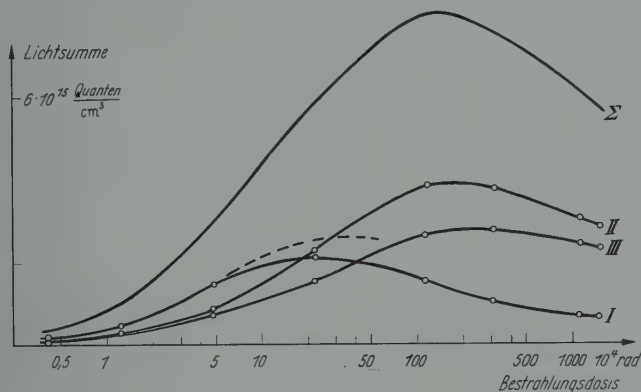


Fig. 7. Lichtsummen der glow-Banden I, II und III in Abhängigkeit von der Dosis. Gestrichelte Kurve: Berechneter Sättigungswert ohne Abklingen

0°C und nur mit kurzen Unterbrechungen auf Zimmertemperatur, d.h. äußere thermische Einflüsse können für das Fehlen von Bande I nicht verantwortlich sein. Bande II erschien wie bei β -Bestrahlung, jedoch mit stärkerer Betonung von IIa. Bande III hatte etwa die gleiche Form, aber absolut nur die halbe Größe wie bei β -Bestrahlung gleicher Dosis. Bande IV wurde auch durch α -Bestrahlung praktisch nicht angeregt. Eine Erhöhung der Dosis auf $7 \cdot 10^7$ rad bewirkte eine Verkleinerung der Lichtsumme von II; III und IV nahmen dabei weniger als 10% zu.

Bei α -Bestrahlung von natürlichem, unausgeheiztem Material trat Bande I wieder nicht auf; IV änderte sich innerhalb der Fehlergrenzen nicht. Die Banden II und III waren wesentlich schwächer als nach Ausheizen und gleich starker Bestrahlung. Auch bei β -Bestrahlung von unausgeheiztem Material ergab sich eine wesentlich schwächere Besetzung der Banden I, II und III. Dieser offensichtliche Einfluß der thermischen Vorbehandlung soll im folgenden besprochen werden.

e) *Thermische Vorbehandlung.* Natürliches Flußspatpulver wurde bei verschiedenen Temperaturen je 10 min getempert und rasch abgekühlt. Die Anregung jeder dieser Proben erfolgte bei Zimmertemperatur mit

jeweils der gleichen Dosis (β -Bestrahlung, 10^4 rad). Die im Anschluß an die Anregung gemessenen glow-Kurven zeigten erhebliche Unterschiede. Die einzelnen Banden traten zwar immer bei den gleichen Temperaturen auf, aber ihre Höhen, bzw. ihre Lichtsummen waren stark von der Temperatur der vorangegangenen Temperung abhängig. In Fig. 8 sind die Lichtsummen in Abhängigkeit von der Temperungstemperatur dargestellt. Bei den Banden I und II zeigt sich nach Temperung unterhalb 400°C keine Änderung; nach Temperung über 400°C nimmt die Lichtsumme jedoch zu, und zwar um so stärker, je höher die Temperungstemperatur ist. Bande III ist wegen der Überlagerung mit der natürlichen Anregung nach

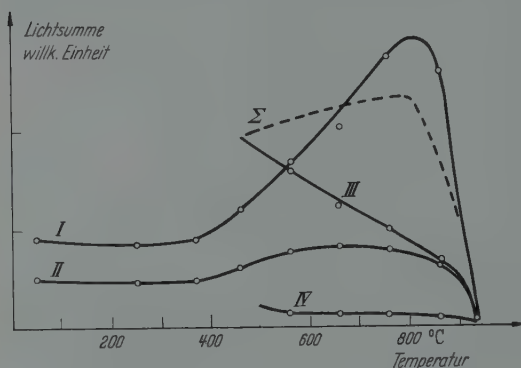


Fig. 8. Lichtsummen der Banden I mit IV in Abhängigkeit von der Temperungstemperatur vor der Anregung. Dosis jeweils 10^4 rad. Gestrichelte Kurve: Gesamte Lichtsumme, anderer Maßstab

Temperung unterhalb 400°C nicht zu messen. Nach Temperung über 400°C ist der umgekehrte Verlauf wie bei I und II festzustellen: Sie nimmt mit wachsenden Temperaturen ab. Oberhalb 850°C nehmen alle Kurven ab, und bei Temperung ab 950°C tritt überhaupt kein Leuchten mehr auf. Bei dieser Temperatur werden of-

fenbar die Leuchtzentren zerstört. Dagegen sind die bei 950°C getemperten Proben schon durch die relativ schwache Bestrahlung stark verfärbbar (rosa-violett). Diese Verfärbung verschwindet beim Ausheizen wieder. Entscheidend für das Ergebnis der Anregung war die höhere Temperungstemperatur; ein Nachtempern bei geringerer Temperatur hatte keinen Einfluß. So erschien die glow-Kurve einer einmal bei 700°C getemperten Probe selbst nach längerer zusätzlicher Temperung bei 500°C und nachfolgender Anregung unverändert.

Die gesamte Lichtsumme (I mit IV) ist zwischen 500 und 800°C nahezu unabhängig von der thermischen Vorbehandlung. Eine Aussage über die gesamte Lichtsumme für den Bereich unterhalb 500°C ist nicht sinnvoll, weil dabei die natürliche Anregung nicht ausgeheizt ist.

Nimmt man an, daß durch die schwache Bestrahlung der Kristall noch nicht verändert wird — bei dieser geringen Dosis sind wir noch im linearen Bereich der Anregung —, und daß dabei die in den einzelnen Niveaus aufgespeicherte Lichtsumme proportional der Konzentration der vorhandenen Haftstellen dieser Niveaus ist, so gibt Fig. 8 direkt das Haftstellenspektrum in Abhängigkeit von der thermischen Behandlung.

4. Theorie der glow-Kurven

Die Form einer glow-Kurve, wie sie durch ein diskretes besetztes Haftstellenniveau bewirkt wird, wurde zuerst von RANDALL und WILKINS berechnet. Der Berechnung wurde zugrunde gelegt, daß ein Elektron mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit die von ihm besetzte Haftstelle verläßt und unter Emission eines Lichtquanten in den Grundzustand übergeht. Wenn ein Elektron einmal eine Haftstelle verlassen hat, soll es nicht mehr eingefangen werden (kein retrapping), sondern sofort ein Lichtquant emittieren. Das Verlassen der Haftstelle ist also als geschwindigkeitsbestimmender Prozeß angenommen. RANDALL und WILKINS erhalten in qualitativer Übereinstimmung mit der Erfahrung einen Intensitätsanstieg, ein Maximum und einen Intensitätsabfall. Der Anstieg wird von der mit der Temperatur zunehmenden Austrittswahrscheinlichkeit der Elektronen bewirkt, der Abfall durch die fortschreitende Entleerung der besetzten Haftstelle. Die Temperatur des Maximums T_M wird dabei zur Berechnung der Bindungsenergie E (trap-Tiefe) benützt:

$$E = k T_M \ln \left(\frac{s}{q} \right); \quad (1)$$

(k = Boltzmann-Konstante, q = Aufheizgeschwindigkeit). s ist ein Frequenzfaktor, welcher zusammen mit dem Boltzmann-Faktor die Austrittswahrscheinlichkeit eines Elektrons aus der Haftstelle ergibt. Der Frequenzfaktor läßt sich aus der Phosphoreszenz bestimmen.

Die Annahmen von RANDALL und WILKINS werden jedoch den sich tatsächlich abspielenden vielfältigen Erscheinungen nicht ganz gerecht. Nur in Ausnahmefällen ist das Verlassen der Haftstelle der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß. Im allgemeinen sind auch die Vorgänge des retrapping zu berücksichtigen, sowie die Art des Übergangs der Elektronen in den Grundzustand der Leuchtatome. Dieser Übergang kann nach einer Reaktion erster oder zweiter Ordnung verlaufen, was üblicherweise als mono- oder bimolekularer Prozeß bezeichnet wird.

Eine Theorie der glow-Kurven, in der die hier genannten Möglichkeiten erfaßt sind, wurde unter Berücksichtigung anderer Arbeiten von SCHÖN [5] gegeben. Zweckmäßigerweise wird dabei nicht die Intensität I , sondern die Funktion $\frac{d(\ln I)}{dT}$ in Abhängigkeit von der Temperatur diskutiert. Für das asymptotische Verhalten dieser Funktion zu beiden Seiten des glow-Maximums erhält man folgende Ausdrücke: Bei monomolekularer Reaktion wird für

$$T < T_M \quad \frac{d(\ln I)}{dT} = \frac{E}{k T^2}; \quad (2)$$

$$T > T_M \quad \frac{d(\ln I)}{dT} = - \frac{1}{q} \frac{\alpha s}{\alpha + \delta} e^{-\frac{E}{kT}}. \quad (3)$$

Außer den schon genannten Größen bedeuten α bzw. δ die Übergangswahrscheinlichkeiten eines Elektrons in den Grundzustand bzw. in die leere Haftstelle (retrapping). In Gl. (3) ist hier der Übersichtlichkeit halber der Einfluß strahlungsloser Übergänge vernachlässigt. Bei bimolekularer Reaktion erhält man für $T < T_M$ Gl. (2) und für

$$T > T_M \quad \frac{d(\ln I)}{dT} = - \frac{E}{k T^2}. \quad (4)$$

Mit Hilfe des asymptotischen Verhaltens oberhalb des Maximums kann man also unterscheiden, ob die Leuchtreaktion mono- oder bimolekular verläuft. Vorausgesetzt ist hierbei, daß der Intensitätsabfall nicht durch eine temperaturbedingte Leuchtgrenze hervorgerufen wird. Diese Voraussetzung läßt sich durch genügend kleine Aufheizgeschwindigkeit einhalten.

Für das Intensitätsmaximum erhält man im bimolekularen Fall*

$$\frac{H}{\alpha H_0} = \frac{k\kappa}{qE} T_M^{\frac{7}{2}} e^{-\frac{E}{kT}}; \quad \kappa = \frac{2(2\pi m^* k)^{\frac{3}{2}}}{h^3}; \quad (5)$$

(H_0 = Konzentration besetzter Haftstellen, d.h. Anfangsanregungsdichte, H = Konzentration überhaupt vorhandener Haftstellen, h = Plancksches Wirkungsquantum, m^* = effektive Elektronenmasse). Bei zwei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten q_1 und q_2 erhält man durch Quotientenbildung aus Gl. (5) mit den Temperaturen T_1 und T_2 des Intensitätsmaximums

$$E = \frac{k T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \left(\frac{q_1}{q_2} \frac{T_2^n}{T_1^n} \right) \quad (6)$$

mit $n=7/2$. Für monomolekulare Reaktion ist die zu 5 analoge Gleichung etwas komplizierter, jedoch erhält man mit zwei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten wieder Gl. (6) mit $n=2$. Vorteilhaft bei dieser Bestimmung der trap-Tiefe mit Variation der Aufheizgeschwindigkeit ist, daß keine zunächst unbekannten Reaktionskonstanten, wie z.B. α , δ und s auftreten. Gl. (6) wurde für $n=2$ auch von BOHUN [6] angegeben.

In diesen Ergebnissen der Theorie blieb unberücksichtigt, daß in den meisten Fällen besetzte Haftstellen mit verschiedener trap-Tiefe vorhanden sind. Abgesehen von der normalen Überlappung mehrerer glow-Banden machen sich bei bimolekularer Reaktion die besetzten Haftstellen größerer trap-Tiefe auch dann bemerkbar, wenn sie stabil sind und sich nur diejenigen mit geringerer trap-Tiefe entleeren. Es stehen

* Die Koeffizienten α und δ haben bei bimolekularer Reaktion die Dimension $\text{cm}^3 \text{sec}^{-1}$, bei monomolekularer Reaktion die Dimension sec^{-1} . In der Arbeit von SCHÖN werden im bimolekularen Fall an Stelle α und δ die Bezeichnungen β und α_{LH} verwendet.

nämlich den aus flacheren Haftstellen austretenden Elektronen zur Rekombination zusätzlich die Aktivatoren zur Verfügung, welche erst bei höherer Temperatur neutralisiert werden. Unter Berücksichtigung dieses Einflusses erhält man z.B. für die Konzentration besetzter Haftstellen, H^- , folgende Differentialgleichung:

$$\frac{dH^-}{dt} = -\frac{\alpha\gamma}{\delta} \frac{H^-(H^- + H_t)}{H - H^- + \frac{\alpha}{\delta}(H^- + H_t)}; \quad \frac{\gamma}{\delta} = \kappa T^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E}{kT}}; \quad (7)$$

t = Zeit, H_t = Konzentration stabiler, besetzter Haftstellen, H = Konzentration der überhaupt vorhandenen Haftstellen der instabilen trap-Tiefe. Gl. (7) bedeutet, daß besetzte Haftstellen größerer trap-Tiefe eine Reaktion vortäuschen, welche aus erster und zweiter Ordnung zusammengesetzt ist.

Die zu einer bestimmten Zeit vorhandene Anregungsdichte H_0^- ist durch die Lichtsumme gegeben, welche nach diesem Zeitpunkt noch ausgestrahlt werden kann.

5. Diskussion der Meßergebnisse

a) *Form der glow-Banden.* Die einzelnen glow-Banden mit Ausnahme von Bande III wurden nach der in Abschn. 3 b beschriebenen Methode isoliert dargestellt. Sie werden zunächst auf das asymptotische Verhalten der Funktion $\frac{d(\ln I)}{dT}$ untersucht. Diese

Funktion, entnommen aus den Banden II und IV ist in Fig. 9a und 9b für zwei verschiedene Aufheizgeschwindigkeiten wiedergegeben. Fig. 9a zeigt oberhalb des Maximums ein asymptotisches Verhalten entsprechend Gl. (3), also monomolekulare Reaktion. Die eingezeichneten Asymptoten sind nach Gl. (3) mit $E = 1,1 \text{ eV}$ berechnet. Die dabei verwendeten Proportionalitätsfaktoren, welche vor der Exponentialfunktion stehen, verhalten sich umgekehrt wie die Aufheizgeschwindigkeiten. Dies scheint nach Gl. (3) ein triviales Ergebnis zu sein, bedeutet aber, daß es zulässig war, die strahlungslosen Übergänge zu vernachlässigen. Diese würden sich in Gl. (3) additiv ohne

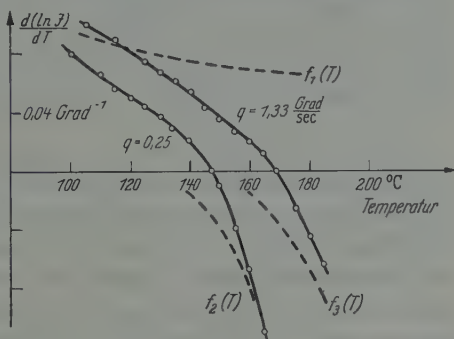


Fig. 9a. Glow-Bande II in der Darstellungsweise $\frac{d(\ln I)}{dT} = f(T)$ mit zwei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten. Die gestrichelten Kurven zeigen die theoretisch berechneten Asymptoten:

$$f_1(T) = \frac{E}{kT^2}; \quad f_2 = 5 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right);$$

$$f_3 = 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right); \quad E = 1,1 \text{ eV}$$

stehen, verhalten sich umgekehrt wie die Aufheizgeschwindigkeiten. Dies scheint nach Gl. (3) ein triviales Ergebnis zu sein, bedeutet aber, daß es zulässig war, die strahlungslosen Übergänge zu vernachlässigen. Diese würden sich in Gl. (3) additiv ohne

Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit auswirken. Aus den Proportionalitätsfaktoren erhält man $\frac{\alpha s}{\alpha + \delta} \approx 10^{11} \text{ sec}^{-1}$, d.h. für $\alpha \gtrsim \delta$ wird $s \approx 10^{11} \text{ sec}^{-1}$. Unterhalb des Maximums ist das asymptotische Verhalten schlecht. Bei Proben, welche zur Ausheizung von Bande I nur schwach getempert waren, zeigte sich in dieser Darstellungsweise bei etwa 120°C ein Knick nach oben. Bei längerem Tempern verschwand dieser Knick bis zum hier dargestellten Grenzfall. Dieses schlechte asymptotische Verhalten scheint von einer nur schwach ausgeprägten Bande IIa herzu-rühren, welche dicht bei IIb liegt und bei geringer Anregung in der normalen Darstellungsweise nicht auftritt.

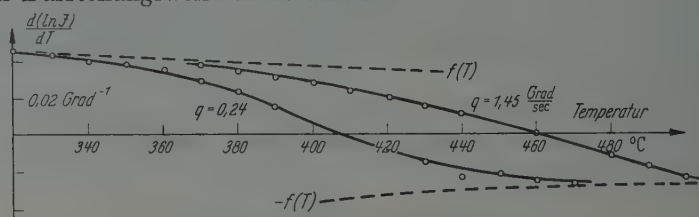


Fig. 9b. Glow-Bande analog zu Fig. 9a. $f = \frac{E}{kT^2}$; $E = 1,35 \text{ eV}$

Das asymptotische Verhalten von Bande IV (Fig. 9b) ist symmetrisch zum Maximum und entspricht den Gln. (2) und (4). Die Reaktion ist damit im Gegensatz zu II bimolekular. Eine ähnliche Kurve entsprechend bimolekularer Reaktion ergab sich für Bande I. Bande III wurde nicht analysiert, weil dabei offensichtlich einzelne Haftstellenniveaus zu nahe beisammen liegen.

Die trap-Tiefe kann mit der Variation der Aufheizgeschwindigkeit nach Gl. (6) berechnet werden. Die für die Banden I, II und IV erhaltenen Zahlenwerte sind 0,85, 1,1, und 1,22 eV. Aus dem asymptotischen Verhalten ergab sich für I und IV 1,2 und 1,35 eV. Während die Form der glow-Banden von der Theorie gut wiedergegeben wird, wie die Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Kurvenform zeigt, stimmen die auf zwei verschiedenen Wegen erhaltenen Zahlenwerte für die trap-Tiefe nicht so gut überein.

Mit einem mittleren Wert für die trap-Tiefe der glow-Bande IV (1,27 eV) wird nun die Verschiebung des Maximums bei fortschreitender Temperung (Fig. 3) an Hand von Gl. (5) diskutiert. Diese Verschiebung könnte zunächst zu der Vermutung führen, daß es sich bei Niveau IV nicht um eine diskrete Bindungsenergie, sondern um ein Haftstellenspektrum handelt. Wie aber gezeigt wurde, ist die Leuchtreaktion in Bande IV bimolekular; aus Gl. (5) folgt, daß sich dabei das Maximum mit abnehmender Anregung zu höheren Temperaturen verschiebt, auch wenn es sich um ein diskretes Haftstellenniveau handelt. Zunächst wird die Möglichkeit strahlungsloser Übergänge außer Acht gelassen. Dann ist

die Anregungsdichte (H_0^-) identisch mit der nach jeder Temperung ausgesandten Lichtsumme, d. h. gleich der Fläche unter der Kurve. Nimmt man an, daß alle Reaktionskonstanten, auch die absolute Haftstellenkonzentration H von der Temperung unabhängig sind, so kann man aus Gl. (5) die Verschiebung des Maximums mit geringer werdender Anregung entnehmen. Dabei ergibt sich, daß die Verschiebung des Maximums geringer ist, als aus Gl. (5) berechnet werden kann. Diese Verschiebung des Maximums von Kurve 4 zu 8 in Fig. 3 ist etwa 10 bis 15° zu gering. Dies gilt auch noch, wenn man der Berechnung $E = 1,35$ eV zugrunde legt. Diese Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie kann nur durch zwei verschiedene Annahmen plausibel erklärt werden. Eine Möglichkeit liegt darin, daß in Bande IV den leuchtenden Übergängen strahlungslose parallel geschaltet sind, welche monomolekular verlaufen. Dann ist nämlich bei geringerer Anregung (z. B. Kurve 8) der strahlungslose Anteil relativ größer als bei stärkerer Anregung, d. h. die Anregungsdichte H_0^- (= Lichtsumme) wird bei kleiner Anregung relativ zu klein gemessen. Durch ein Korrektionsglied, welches in dieser Richtung angebracht wird, kann die experimentelle Verschiebung des Maximums mit Gl. (5) in Übereinstimmung gebracht werden. Eine zweite Möglichkeit liegt darin, daß mit steigender Temperung die absolute Haftstellenkonzentration von Niveau IV abnimmt. Eine Abnahme um 40% von Kurve 4 nach 8 bringt auch hier Experiment und Theorie zur Übereinstimmung. Ein weiterer experimenteller Hinweis dafür, daß eine solche Abnahme der Haftstellenkonzentration bei Temperung vorhanden ist, wird in Abschn. d diskutiert.

b) *Thermische Instabilität.* Die in Fig. 4b gezeigte zeitliche Abnahme der in Niveau I gespeicherten Lichtsumme kann mit Gl. (7) für den Zeitnullpunkt und nach längerer Abklingzeit diskutiert werden. Betrachtet man Gl. (7) im Zeitnullpunkt für zwei verschiedene Anfangsanregungsdichten H_0^- und H_1^- , so erhält man durch Quotientenbildung

$$\frac{H_1^- \left(\frac{dH^-}{dt} \right)_0}{H_0^- \left(\frac{dH^-}{dt} \right)_1} = \frac{(H_0^- + H_{t_0})}{(H_1^- + H_{t_1})} \cdot \frac{H - H_1^- + \frac{\alpha}{\delta} (H_1^- + H_{t_1})}{H - H_0^- + \frac{\alpha}{\delta} (H_0^- + H_{t_0})} \quad (8)$$

Der Index t bedeutet wie in Gl. (7) die tieferen Haftstellen. Die beiden links stehenden Quotienten sind aus Fig. 4b zu entnehmen, wenn man die Lichtsumme als identisch mit der Konzentration besetzter Haftstellen betrachtet. Die relativen Konzentrationen besetzter Haftstellen $\frac{H_{t_0}}{H_0^-}$ und $\frac{H_{t_1}}{H_1^-}$ erhält man aus Fig. 7 (Bestrahlungsdosen $24 \cdot 10^4$ rad bzw. $1,1 \cdot 10^4$ rad). Aus Gl. (8) wird damit

$$\frac{1}{\alpha} \frac{H}{H_0^-} \approx \frac{1}{1,3 \delta} \quad (9)$$

Der links stehende Ausdruck kommt auch in Gl. (5) vor. Dort kann man ihn aus der Temperatur des Intensitätsmaximums und aus der trap-Tiefe berechnen (effektive Elektronenmasse ist gleich der tatsächlichen gesetzt). Aus Gl. (5) und (9) folgt $\delta \approx 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$.

Nach längeren Abklingzeiten ist $H^- \ll H$ und $H^- \ll H_t$. Damit bekommt Gl. (7) die Form

$$\frac{dH^-}{dt} = - \frac{\alpha\gamma}{\delta} \frac{H_t}{H + \frac{\alpha}{\delta} H_t} \cdot H^- \quad (10)$$

Nun haben in Fig. 4b alle Kurven für große Abklingzeiten unabhängig von der Anregungsdichte und damit auch unabhängig von H_t die gleiche Neigung. Deshalb muß in Gl. (10) $\frac{H}{H_t} \approx \frac{\alpha}{\delta}$ sein. Dies gilt für alle Dosen $\approx 10^4 \text{ rad}$, d.h. für $H_t \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Um Aussagen über α/δ machen zu können, muß H noch abgeschätzt werden: Sind alle Haftstellen besetzt, so ist die ausgestrahlte Lichtsumme — ohne Berücksichtigung strahlungsloser Übergänge — identisch mit H . Diese Sättigungsanregung ist aus Fig. 7 (gestrichelte Kurve) zu entnehmen. Die Wiederabnahme der Lichtsumme bei wesentlich größeren Dosen ist hierin nicht berücksichtigt. Aus dem Sättigungswert folgt $H \approx 3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$; damit wird $\frac{\alpha}{\delta} \approx \frac{H}{H_t} \approx 3$, d.h. $\frac{\alpha}{\delta}$ liegt etwa in der Größenordnung 1 bis 10. Dies bedeutet, daß die Elektronen vom Leitfähigkeitsband aus leichter rekombinieren, als daß sie von einer leeren Haftstelle eingefangen werden. Dementsprechend ist zu erwarten, daß die Anregung mit einer geringen Ausbeute vor sich geht. Im linearen Bereich der Fig. 7 beträgt die Quantenausbeute bei der Anregung* $0,6 \cdot 10^{-2} \pm 50\%$. Auch das Ergebnis, daß bei langsamem Entleeren der flachen Haftstellen die tieferen nicht merklich gefüllt werden, deutet auf eine kleine Einfangwahrscheinlichkeit der Haftstellen hin. Man kann somit annehmen, daß die in den einzelnen glow-Banden ausgestrahlten Lichtsummen den Anregungszustand der einzelnen Haftstellensorten richtig wiedergeben, solange das Leuchtvermögen des Kristalles konstant ist.

Die angegebenen Haftstellenkonzentrationen sind Mittelwerte über den ganzen Kristall. Die Verfärbung und damit die Haftstellenverteilung ist aber sehr inhomogen; deshalb können an manchen Stellen im Kristall wesentlich höhere Konzentrationen und eine höhere Quantenausbeute auftreten. Die Abschätzung der Reaktionskonstanten wird davon nicht beeinflusst, und zwar bei bimolekularer Reaktion deshalb, weil dazu nur Verhältnisse von Konzentrationen verwendet werden, bei monomolekularer Reaktion deshalb, weil dabei keine Konzentrationen eingehen.

* Quantenausbeute bei der Anregung = Anzahl der in der glow-Kurve emittierten Lichtquanten pro mittlerer Anzahl der durch die Bestrahlung ins Leitfähigkeitsband beförderten Elektronen.

c) *Variation der Bestrahlungsdosis.* In Abhängigkeit von der Dosis nimmt die Lichtsumme nach Fig. 7 für alle Banden zunächst linear zu, erreicht einen Maximalwert und nimmt bei großen Dosen wieder ab. Diese Wiederabnahme der Lichtsummen* kann auf einer Abnahme des Leuchtvermögens oder auf einer Abnahme der Haftstellenkonzentration beruhen. Die Verschiebung des Maximums der Bande I zu tieferen Temperaturen, die durch Vollbesetzung verstanden werden kann, läßt beide Möglichkeiten offen. Die Banden I und II, bei denen das gleiche Leuchtzentrum mitwirkt, erreichen ihren Maximalwert jedoch bei verschiedenen Dosen, d.h. die Abnahme der Lichtsumme ist nicht auf eine Abnahme des Leuchtvermögens zurückzuführen.

Eine Reihe von Fragen, z.B. die Dosisabhängigkeit der relativen Haftstellenbesetzung, welche auch an NaCl von HILL und SCHWED [7] gefunden wurde, und der Unterschied zwischen Anregung mit α - und β -Strahlen lassen sich jetzt noch nicht befriedigend diskutieren. Es ist auch noch nicht möglich, eine Zuordnung der einzelnen Haftstellen-niveaus zu bestimmten Gitterfehlstellen zu treffen. Lediglich für Niveau II existieren Hinweise, daß Flourlücken daran beteiligt sind: Bande II änderte sich bei den Temperaturversuchen am wenigsten, d.h. möglicherweise ist daran diejenige Fehlstelle beteiligt, deren regulärer Baustein sich im Gitter am wenigsten leicht bewegen kann. Dies ist wegen des größeren Ionenradius des Fluorion. Auch die Verstärkung von Bande II durch α -Bestrahlung ist noch am ehesten durch die Erzeugung von Fluorlücken verständlich.

d) *Thermische Vorbehandlung.* Die Frage nach der Vorgeschichte des Kristalles ist zunächst nicht zu beantworten, denn seine natürliche Anregung konnte künstlich nicht reproduziert werden. Wenn auch das Fehlen der Banden I und II in der natürlichen Anregung seine Erklärung darin findet, daß sie während der geologischen Lagerungszeit bereits abgeklungen sind, so ist die Tatsache, daß Bande IV künstlich nicht anzuregen war, nur schwer zu verstehen. Diese Tatsache kann entweder darin beruhen, daß bei der natürlichen Anregung Prozesse beteiligt sind, die bei der künstlichen nicht stattfinden, oder darin, daß der einmal ausgeheizte Kristall nicht den Verhältnissen in der Natur entspricht. Zunächst könnte man daran denken, daß die besetzten flacheren Haftstellen die tieferen abschirmen**. Dann sollte jedoch Bestrahlung bei erhöhter Temperatur die Anregung von Bande IV erleichtern. Es wurde jedoch durch Bestrahlung bei 190° C, einer Temperatur, bei der besetzte Niveaus I, II und teilweise III nicht mehr stabil sind, auch

* Die Phosphoreszenzlichtsumme nimmt nach PRZIBRAM beim Überschreiten einer gewissen Dosis ebenfalls wieder ab.

** Hinweise hierfür s. V. LEVCHINE [8].

keine wesentlich stärkere Anregung von IV festgestellt. Als einfachste Erklärung liegt daher die Vermutung nahe, daß durch das Ausheizen die für Niveau IV verantwortlichen Gitterstörungen ausheilen oder verändert werden. Hierfür spricht das Ausmaß der Verschiebung des Maximums bei geringer werdender Anfangslichtsumme (Fig. 3), welches quantitativ dadurch verstanden werden konnte, daß Haftstellen IV beim Tempern verschwinden. Außerdem bestärken auch die Temperungsversuche (Fig. 8) diese Annahme, denn sie zeigen, daß bei Temperung Haftstellen vom Niveau III verschwinden und dafür solche vom Niveau I und II entstehen. Damit versteht man, daß nach Bestrahlung eines unausgeheizten Kristalles die Banden I und II sehr schwach erscheinen, und daß nach einmaligem Ausheizen und anschließender Bestrahlung gleicher Dosis die Banden I und II stärker, III und IV aber schwächer werden.

Die Frage nach dem Zustandekommen der besetzten Haftstellen IV in der natürlichen Anregung kann vielleicht durch einen ähnlichen Effekt erklärt werden, wie er an Niveau II beobachtet wurde, nämlich durch die Vergrößerung der Bindungsenergie bei langer Lagerung. Es wäre z. B. denkbar, daß sich besetzte Gitterstörungen, deren Bindungsenergie zunächst dem Niveau III entspricht, durch langes Lagern unter Überschreiten einer gewissen Energieschwelle umbilden und dann als besetzte Haftstellen vom Niveau IV erscheinen. Lange Lagerung kann aber durch erhöhte Temperatur verkürzt werden. Beim Vorhandensein dieses Effekts müßte sich deshalb bei den Temperungsversuchen, die in Fig. 3 dargestellt sind, gleichzeitig mit der Abnahme der Bande III eine Zunahme von Bande IV zeigen. Dieser Effekt wurde an zwei Meßserien, von denen eine in Fig. 3 dargestellt ist, beobachtet. Er kann jedoch noch nicht als gesichert betrachtet werden, denn er liegt an der Fehlergrenze.

Herrn Professor SCHÖN danke ich für die vielen anregenden Diskussionen und Vorschläge zur Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Professor MAIER-LEIBNITZ danke ich für das stets fördernde Interesse und die Überlassung der Institutsmittel.

Literatur

- [1] PRZIBRAM, K.: Verfärbung und Lumineszenz. Wien: Springer 1955. — [2] FRISCH, R.: Wien. Ber. **136**, 57 (1927). — [3] URBACH, F.: Wien. Ber. **135**, 149 (1926). — [4] RANDALL, J., and F. WILKINS: Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A **184**, 366 (1945). — [5] SCHÖN, M.: Techn.-wiss. Abh. Osram-Ges. **7** (im Druck). — [6] BOHUN, A.: Czechosl. J. Phys. **4** (1954). — [7] HILL, J., and P. SCHWED: J. Chem. Phys. **23**, 4 (1955). — [8] LEVCHINE, V.: La Luminescence des Corps Cristallins anorganiques. (Phosphortagung, Paris, Mai 1956.)

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Heidelberg

Verzögerte Elektronenemission und äußerer Photoeffekt von Germanium nach Elektronenbeschuß *

Von

KARLHEINZ SEEGER **

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 11. Juli 1957)

Nach Elektronenbeschuß (Elektronenenergie 300 bis 900 eV) emittiert Germanium verzögert Elektronen, die als aus Oberflächenhaftstellen herrührend gedeutet werden. Wird die Meßtemperatur konstant auf der Beschußtemperatur gehalten, so klingt die Emission zeitlich nach einem Potenzgesetz ab. Die Emission wird im Temperaturbereich von 103 bis 670° K untersucht. Die bei kontinuierlichem Aufheizen resultierenden „Elektronen-Glowkurven“ hängen von der Vorbehandlung der Probe ab. Ferner tritt nach Elektronenbeschuß vor allem bei tiefer Temperatur ein äußerer Photoeffekt bereits mit sichtbarem Licht auf, der zeitlich abklingt und bei starker Temperaturerhöhung verschwindet. Eine Deutung als direkte Ionisation derselben Haftstellen, die auch die verzögerte Elektronenemission verursachen, ist mit den experimentellen Ergebnissen nicht vereinbar. Möglichkeiten einer Deutung durch „langsame Oberflächenzustände“ werden diskutiert.

1. Einleitung

Nachdem KRAMER [1] beobachtet hatte, daß zahlreiche Nichtmetalle nach Photonen-Anregung verzögert Elektronen emittieren und mit langwelligem Licht einen äußeren Photoeffekt zeigen, wurde in mehreren Arbeiten der Hanleschen und Bohunschen Schulen gezeigt [2], daß bei Phosphoren die verzögerte Elektronenemission aus Elektronenhaftstellen erfolgt, wie sie aus der Theorie der Lumineszenz bekannt sind. Die Untersuchung von Germanium bietet nun den Vorteil, daß Einkristalle großer Reinheit erhältlich sind und die Eigenschaften der Oberflächenschichten, aus denen die Elektronen verzögert emittiert werden, am besten von allen Festkörperoberflächen bekannt sind, so daß noch am ehesten Aussicht auf eine Aufklärung des Mechanismus der Emission besteht.

BOHUN [3] hat nach einer verzögerten Elektronenemission von Germanium nach Röntgenbestrahlung bei Zimmertemperatur gesucht. Erst beim Aufheizen auf 300° C trat eine Emission auf. Da der Versuch in einem luftgefüllten Spitzenzähler durchgeführt wurde, ist bei dieser Temperatur jedoch bereits mit einer Oxydation des Germaniums zu

* „Cathodo-post-elektronenemission“ nach einem Vorschlag von HANLE.

** Zur Zeit Elec. Eng. Res. Lab. University of Illinois, Urbana/Ill., USA.

rechnen [4]. Die beobachtete Emission konnte daher eine Begleiterscheinung dieser Oxydation sein, wie dies bei zahlreichen Elementen von LOHFF und RAETHER [5] bereits bei Zimmertemperatur und Sauerstoffpartialdrucken von mehr als 10^{-5} Torr beobachtet wurde („Chemoemission“).

An Halbleitern mit starkem kovalentem Bindungsanteil wurde die verzögerte Elektronenemission bisher im Falle des Caesiumantimonids Cs_3Sb und des Lithiumantimonids Li_3Sb untersucht, die dabei als Photokathoden von Photomultipliern verwendet wurden. SCHAETTI und BAUMGARTNER [6] führten Messungen des zeitlichen Abklingens der verzögerten Elektronenemission noch eine Stunde nach der Erregung durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht aus. Bei langen Bestrahlungen tritt eine Sättigung der Emission auf. Die Abhängigkeit vom Erregungsspektrum ist praktisch mit der Spektralempfindlichkeit des äußeren Photoeffekts identisch. Nach der Erregung wird eine erhöhte lichtelektrische Ausbeute mit Rotlicht beobachtet, die ebenfalls abklingt. Ferner wird eine erhöhte Leitfähigkeit gemessen [7], die im Laufe einer Stunde zeitlich abklingt, eine Sättigung bei langer Bestrahlung aufweist und die gleiche spektrale Abhängigkeit wie die verzögerte Elektronenemission zeigt. Die relative Leitfähigkeitszunahme in der $0,1\ \mu$ dicken Schicht beträgt anfänglich bis zu 100%. Durch Dotierung konnte die verzögerte Elektronenemission sowohl verstärkt (z.B. um einen Faktor 6 durch Selen) als auch geschwächt werden (z.B. auf 5% durch Magnesium), ohne daß durch die Dotierung der äußere Photoeffekt beeinflußt wurde. Cs_3Sb und Li_3Sb sind Halbleiter mit etwa 1 eV Bandabstand und einer Austrittsarbeit von weniger als 1,5 eV [8], während bei Germanium die entsprechenden Werte 0,7 bzw. 4,8 eV betragen.

Im folgenden wird über gleichartige Messungen an einem Germanium-Einkristall berichtet, die nicht nur bei Zimmertemperatur, sondern auch bei Temperaturen bis herunter zur Temperatur der flüssigen Luft durchgeführt wurden. Als obere Temperaturgrenze wurde nur eine Temperatur von 670°K gewählt, um den Einkristall thermisch nicht zu sehr zu belasten. Zwischen diesen Grenzen erschien ein zeitlinearer Temperaturanstieg wünschenswert. Erregung und Messung der Emission sollten in demselben hochevakuierten Rezipienten erfolgen, um Oxydation und Chemoemission weitgehend auszuschließen. Die Messung erfolgte wie in einer früheren Arbeit [9] mit Hilfe eines Elektronenvervielfachers, die Erregung durch Elektronenbeschuß (Elektronenenergie 300 bis 900 eV). Dieser gestattet, wesentlich höhere Leistungsdichten in den oberflächennahen und damit für die Emission verantwortlichen Randschichten zu erzielen, als dies bei einer Röntgenbestrahlung möglich ist. Da von JOHNSON und MCKAY [10] die Eindring-

tiefe von 500 eV-Elektronen zu 50 bis 85 Å abgeschätzt wird, werden für 900 eV-Elektronen und Beschußströme von $10 \mu\text{A}/0,1 \text{ cm}^2$ Leistungsdichten von 10^5 W/cm^2 erreicht. Auch eine Erregung durch UV-Bestrahlung wurde versucht.

2. Versuchsanordnung und Versuchsdurchführung

Die Apparatur wurde gegenüber der in einer früheren Arbeit [9] benutzten in mehrfacher Hinsicht abgeändert. Fig. 1 zeigt den Kryostaten. Der oberflächlich geätzte Germaniumeinkristall (eigenleitend bei

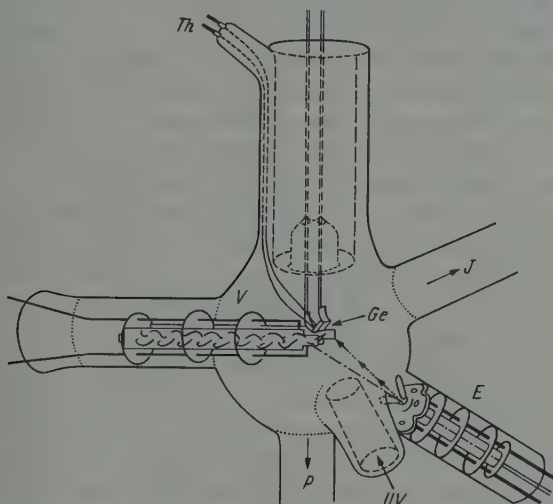


Fig. 1. Kryostat. *E* Elektronenkanone, *Ge* Germaniumprobe, *Th* Thermoelement, *V* Elektronenvervielfacher (die elektrischen Zuführungen zu den Dynoden sind nur bei den beiden ersten Dynoden eingezeichnet), *P* Pumpstutzen zur Quecksilberdiffusionspumpe über Ventil und Kühlfälle (Saugquerschnitt $\geq 12 \text{ cm}^2$), *J* Ionisationsmanometer (Druckmessung bei spannungslosem Vervielfacher), *UV* Quarzfenster zur Ultraviolettbestrahlung

Zimmertemperatur, p-leitend bei tiefer Temperatur) von $10 \times 10 \times 3 \text{ mm}$ Größe befand sich im Mittelpunkt des an laufender Pumpe auf $2 \cdot 10^{-7} \text{ mm Hg}$ evakuierten Kryostaten und wurde durch ein 0,1 mm dickes Platinband gehalten. Letzteres war über sechs 2 mm starke Wolframstäbe, die in einem Kühlfinger eingeschmolzen waren, mit der Sekundärseite eines Heiztransformators verbunden und konnte daher erwärmt werden. Der Germaniumkristall lag mit seiner rückseitigen Fläche auf dem Band auf und wurde damit gleichzeitig erwärmt. Die Temperatur wurde mit einem auf das Platinband aufgeschweißten Eisen-Konstantan-Thermoelement gemessen. Die Temperatur der Kristallvorderfläche dürfte infolge der großen Auflagefläche und der geringen Dicke der Probe nur um wenige Grade von der gemessenen Temperatur verschieden gewesen sein.

Wurde in den Kühlfinger flüssige Luft eingefüllt, so wurde infolge Wärmeleitung das Germanium auf 103°K , also fast auf die Temperatur der flüssigen Luft, abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde die Germaniumvorderfläche mit Elektronen beschossen. Als Elektronenkanone wurde ein Strahlsystem DG 7—12 benutzt*. Während des Beschlusses war das Vakuum stets besser als $5 \cdot 10^{-7}\text{ mm Hg}$. Die Achse des Strahlsystems war nicht auf das Germanium gerichtet, so daß von der Wolfram-Haarnadelkathode emittiertes Licht oder Atome nicht auf das Germanium fallen konnten. Die Elektronen dagegen wurden durch Ablenkplatten auf das Germanium abgelenkt. Nach dem Beschuß wurde der Elektronenvervielfacher unter Spannung gesetzt und durch eine Saugspannung von 200 V die von der beschossenen Germaniumvorderfläche emittierten Elektronen in den Vervielfacher hereingezogen und gezählt. Mittels Integrator** und Linienschreiber konnte die Zählrate als Funktion der Zeit geschrieben werden. Während der Messung der Zählrate konnte die Temperatur der Germaniumprobe von 103°K aus zeitlinear erhöht und damit die Temperaturabhängigkeit der Emission gemessen werden. Die Zeitlinearität wurde durch eine Regelautomatik erzielt, die die Differenzspannung zwischen der an einem Spannungsteiler abgegriffenen Sollspannung und der von dem Thermoelement abgegebenen Spannung mit einem AEG-Schwenkspulkompensator verstärkt zur Steuerung des Heizstroms für die Germaniumprobe benutzte.

Sehr reiner Wasserstoff konnte durch Diffusion durch ein einseitig geschlossenes Palladiumröhrchen in den Kryostaten eingefüllt werden. Zwischen Pumpe und Palladiumröhrchen befand sich ein ungefettetes Kugelschliffventil nach DECKER [11]. Bei geschlossenem Ventil konnte trotz laufender Pumpe ein Wasserstoffdruck von 10^{-3} mm Hg in der Versuchsröhre aufrechterhalten werden. Die Vakuumapparatur war bis auf den Pumpenhals ohne Verwendung von gefetteten Hähnen, Schläffen oder sonstigen Dichtungen aus Duranglas gefertigt und wurde nach jedem Gaseinlaß im Hochvakuum ausgeheizt. Hierdurch wurde die Erzielung reproduzierbarer Versuchsergebnisse gewährleistet.

Der Verstärkungsfaktor des Vervielfachers wurde vor jedem Versuch mit Hilfe eines radioaktiven Präparates auf seine Konstanz geprüft und konnte durch Verändern der Betriebsspannung nachreguliert werden, falls Abweichungen von dem üblichen Wert auftraten. Der Nulleffekt lag im allgemeinen unter 100 Impulsen/min und war meist gegen den gemessenen Emissionsstrom zu vernachlässigen. Da die Multiplikation im Vervielfacher statistischen Schwankungen unterworfen ist, wird ein Impulsspektrum beobachtet, wenn einzelne Elektronen in den Vervielfacher

* Von Telefunken (Ulm) dankenswerterweise zur Verfügung gestellt.

** „Model 100“ aus ELMORE, W. C., u. M. SANDS: Electronics. New York: McGraw Hill 1949.

fachereingang fallen. Dieses Spektrum ist angenähert exponentiell, und durch Extrapolation der mit Hilfe eines Diskriminators ermittelten integralen Verteilung auf die Diskriminatorspannung Null erhält man annähernd die Gesamtanzahl emittierter Elektronen. Da dieses Verfahren umständlich und mit Fehlern behaftet ist, wird im folgenden stets die direkt gemessene Impulshäufigkeit angegeben.

3. Versuchsergebnisse

a) *Zeitlicher Verlauf der verzögerten Elektronenemission von Germanium.* In Fig. 2 ist das zeitliche Abklingen der verzögerten Elektronenemission der Germaniumprobe nach einem Elektronenbeschuß bei 103°K von 1 min Dauer, $8,6\ \mu\text{A}$ Stromstärke und einer Beschußspannung von 900 V dargestellt. Als Zeitnullpunkt $t = 0$ ist die Beschußmitte gewählt. In dem doppelt-logarithmischen Maßstab liegen die Meßpunkte auf einer Geraden; das Abklingen erfolgt also nach einem Potenzgesetz t^{-n} , wo n in diesem Fall den Wert 1,12 besitzt. In erster Näherung ist dies ein $1/t$ -Gesetz, wie es für den Fall oberflächlich oxydierter Metalle in derselben Näherung gefunden worden war [9], [12].

Von Einfluß auf die Form der Abklingkurve ist im allgemeinen die Beschußdauer t_0 . Gilt für den Fall verschwindend kleiner Beschußdauer ein t^{-n} -Gesetz, so muß man für den Fall endlicher Beschußdauer t_0 die Meßwerte korrigieren. Wie man leicht einsieht, ist diese Korrektur für Zeiten $t \gg t_0$ am geringsten, wenn man den Zeitnullpunkt $t = 0$ in die Beschußmitte legt. Dies ist in der vorliegenden Arbeit stets durchgeführt worden. Dann müssen für Zeiten t , die vergleichbar mit t_0 sind, die Meßpunkte etwas über der Geraden liegen, die sich aus der Extrapolation der bei großen Meßzeiten gewonnenen Geraden ergibt. Leider sind die statistischen Schwankungen der Emission bei großen Meßzeiten bereits sehr stark, so daß es sich empfiehlt, eine kurze intensive Stimulation zu wählen, wie sie der hier angewandte Elektronenbeschuß darstellt. Die Rechnung zeigt, daß in dem in Fig. 2 dargestellten Fall die Korrekturen vernachlässigbar klein waren. Wie man aus Fig. 2

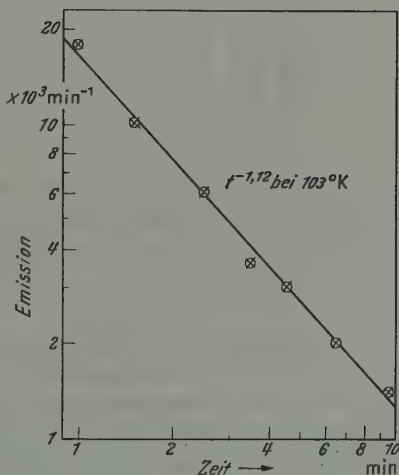


Fig. 2. Zeitliches Abklingen der verzögerten Elektronenemission von Ge nach Beschuß mit 900 eV-Elektronen von 1 min Dauer und $8,6\ \mu\text{A}$ Stromstärke bei 103°K . $t = 0$ ist Beschußmitte

ersieht, sind die Abweichungen der Meßpunkte von der eingezeichneten Geraden gering.

Wird der Emissionsprozeß als thermische Ablösung von Elektronen aus Haftstellen beschrieben, wobei in dem Einzelprozeß jeweils eine

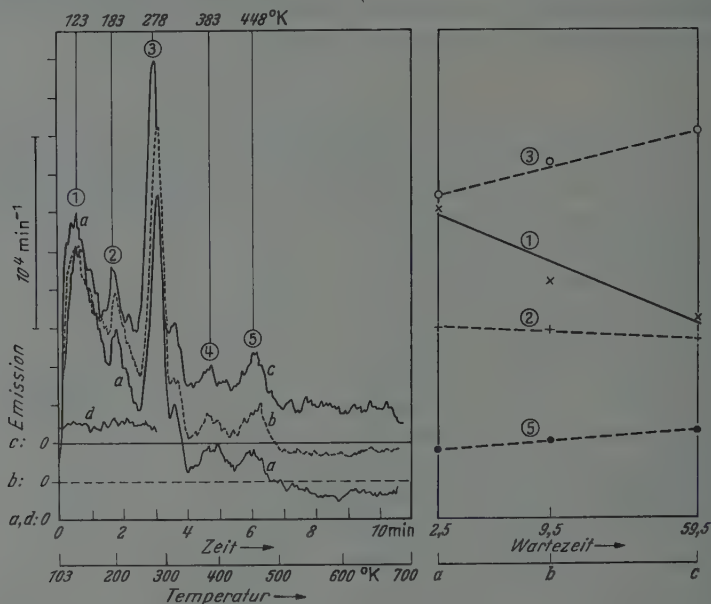


Fig. 3. Linke Seite: Verzögerte Elektronenemission nach Elektronenbeschuß (1 min, 4,5 μ A, 900 V, 103° K) und verschiedenen Wartezeiten zwischen Beschußmitte und Beginn des stetigen Aufheizens (Kurve a: 2,5 min, b: 9,5 min und c: 59,5 min). Die Kurven sind in vertikaler Richtung gegeneinander versetzt. Kurve d: Zählrate des Vervielfachers während γ -Strahlen-Einfall zur Demonstration der statistischen Schwankungen der Zählrate. — Rechte Seite: Höhen der Maxima der Kurven der linken Seite als Funktion der Wartezeit

Energie E aufgebracht werden muß, so wird der Emissionsstrom durch Summation über alle Einzelprozesse

$$-\frac{d}{dt} \int f(E) \cdot \exp\left(-\int_0^t \frac{dt}{\tau}\right) dE$$

erhalten [9]. Hierbei ist $f(E)$ die Energieverteilung der Haftstellen. Mit $\tau \sim \exp(E/kT)$ resultiert daraus bei konstanter Temperatur ein $1/t$ -Gesetz, wenn f energieunabhängig ist, und ein $1/t^n$ -Gesetz, wenn $f(E) \sim \exp[E \cdot (1-n)/kT]$ ist (k = Boltzmann-Konstante, T = absolute Temperatur). Für $n=1,12$ bei 103° K ist damit $f(E) \sim \exp(-E/0,07 \text{ eV})$. Bei Zimmertemperatur ergab sich ein Abklingen gemäß $t^{-1,26}$, also $f(E) \sim \exp(-E/0,1 \text{ eV})$.

b) *Temperaturabhängigkeit.* In Fig. 3 ist auf der linken Seite durch die Kurve a der Temperaturverlauf der Emission eingezeichnet, der

durch ein zeitlineares Erwärmen der Probe von 103°K auf 670°K mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 Grad/sec erhalten wurde. Es treten fünf größere Maxima bei 123, 183, 278, 383 und 448°K auf. Kleinere Maxima dürfen wegen der statistischen Schwankungen, denen die Emission unterliegt, nicht als echt angesehen werden. Diese werden durch Kurve d veranschaulicht. Kurve d wurde dadurch erhalten, daß durch Beschuß des Vervielfachers mit γ -Strahlen zeitlich konstanter Intensität ein Photoelektronenstrom ausgelöst wurde, dessen Größe vergleichbar mit der der verzögerten Elektronenemission war.

Nach Beendigung des Aufheizens konnte sich die Probe mit der Geschwindigkeit der Wärmeableitung und thermischen Ausstrahlung wieder auf die Ausgangstemperatur abkühlen. Dabei trat keine Elektronenemission mehr auf, desgleichen nicht bei wiederholtem Aufheizen ohne erneuten Beschuß. Auf Grund der Analogie der verzögerten Elektronenemission zur Thermolumineszenz werde die Ausheizkurve als „Elektronen-Glowkurve“ bezeichnet.

c) *Reproduzierbarkeit und Abhängigkeit von der Wartezeit.* Die Kurven b und c in Fig. 3 unterscheiden sich von Kurve a nur durch die Zeit zwischen Beschußmitte und Beginn des Aufheizens, die als „Wartezeit“ t_w bezeichnet werde und zwischen 2,5 und 59,5 min variiert wurde. Im übrigen wurden die Messungen gleichartig ausgeführt. Die Kurven sind um je eine Ordinateneinheit gegeneinander verschoben. Die Reproduzierbarkeit der Form der Elektronenglowkurven ist aus einem Vergleich der Kurven a, b und c zu ersehen. Die relativen Höhen der Maxima waren schlechter als die Lagen der Maxima zu reproduzieren. Die Höhen der Maxima hängen von der Wartezeit ab. Diese Abhängigkeit ist in der rechten Hälfte der Fig. 3 aufgetragen, wobei für die Wartezeit ein logarithmischer Maßstab gewählt wurde. Das erste Maximum fällt mit zunehmender Wartezeit t_w , und zwar angenähert proportional $\log t_w$. Die übrigen Maxima dagegen bleiben annähernd konstant oder zeigen einen leichten Anstieg mit zunehmender Wartezeit.

Dieses Verhalten ist verständlich, wenn man annimmt, daß das Emissionsmaximum bei 123°K aus Elektronen besteht, die bereits bei 103°K emittiert worden wären, wenn dem Emissionsprozeß genügend Zeit gelassen worden wäre. Während der Zeit t_w sind alle Elektronen, die im Mittel eine Energie $E' = kT \cdot \ln(t_w/\tau)$ zur Auslösung benötigen, emittiert werden. Die Anzahl der nach einer Wartezeit t_w noch beim anschließenden Aufheizen auf 123°K emittierten Elektronen ist damit im wesentlichen durch $f(E) \cdot (E - E') = a - b \cdot \log(t_w)$ mit zwei Konstanten a und b gegeben, also linear von $\log t_w$ abhängig. $f(E)$ ist dabei die Verteilung der Elektronen über die zu ihrer Auslösung benötigte Energie E. Die übrigen Maxima werden von der Wartezeit praktisch

nicht beeinflusst, da bei der tiefen Temperatur die Elektronen „eingefroren“ sind. Der Anstieg des 2. Maximums mit zunehmender Wartezeit kann vielleicht als Einfang von Elektronen gedeutet werden, die zwar aus flachen Haftstellen abgelöst, jedoch noch nicht aus dem Kristall emittiert wurden („retrapping“).

d) *Abhängigkeit von der Beschußdauer.* In Fig. 4 (linke Seite) ist die Zunahme der Emission, charakterisiert durch ihre Maxima, mit zunehmender Beschußdauer aufgetragen. Bei Beschußdauern von mehr

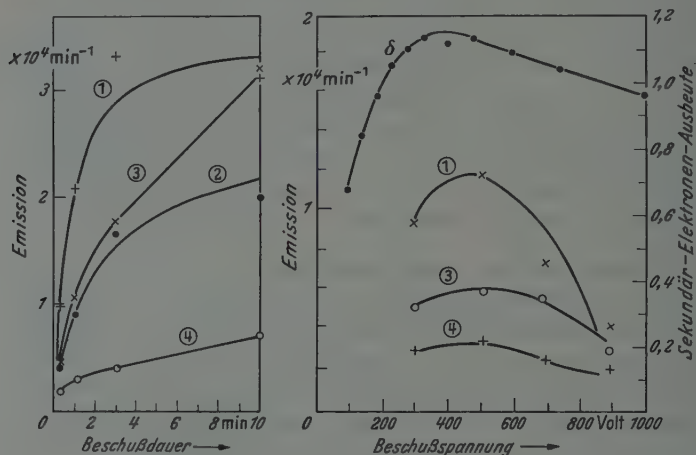


Fig. 4. Linke Seite: Abhängigkeit der Höhen der Emissionsmaxima von der Beschußdauer (Beschußspannung 900 V, Beschußstrom $1 \mu\text{A}$, 103°K). — Rechte Seite: Abhängigkeit von der Beschußspannung (1 min, $1 \mu\text{A}$, 103°K). δ = Sekundärelektronenausbeute (Ordinatenmaßstab am rechten Figurenende)

als 1 min machen sich Sättigungserscheinungen bemerkbar. Im Rahmen der Haftstellen-Interpretation bedeutet dies, daß alle vorhandenen Haftstellen besetzt wurden, so daß ein weiterer Beschuß praktisch keine Wirkung mehr ausübt. Eine Ausnahme macht auch hier das 3. Maximum, das bei einer Verlängerung der Beschußdauer von 3 auf 10 min erneut steil ansteigt. Eine Deutung dieser Erscheinung ist durch Annahme einer Besetzung der Haftstellen durch zwei verschiedene Prozesse möglich, von denen der eine erst einsetzt, nachdem die energetisch höhergelegenen Haftstellen bereits weitgehend besetzt sind. Eine gleichartige Tendenz ist auch bei dem 4. Maximum angedeutet.

e) *Abhängigkeit von der Beschußspannung.* In Fig. 4 (rechte Seite) ist die Zunahme der Emissionsmaxima Nr. 1, 3 und 4 mit der Beschußspannung eingezeichnet. Durch Wahl einer geringen Beschußstromstärke ($1 \mu\text{A}$) und einer kurzen Beschußdauer (1 min) wurde darauf geachtet, daß vor allem bei hohen Beschußspannungen keine Sättigungseffekte auftraten, die in Abschnitt 3d beschrieben sind. Zum Vergleich

ist die Sekundärelektronen-Ausbeute δ eingezeichnet, die von JOHNSON und MCKAY [10] gemessen wurde. Die Ähnlichkeit der Kurven ist in Übereinstimmung mit der von TANAKA [13] an Metallen beobachteten Beschußspannungsabhängigkeit der bei Zimmertemperatur abklingenden verzögerten Elektronenemission. Der langsamere Abfall von δ mit zunehmender Beschußspannung ist teilweise darauf zurückzuführen, daß δ reflektierte Primärelektronen enthält, deren Anteil mit zunehmender Beschußspannung stetig wächst [14]. Eine noch größere Ähnlichkeit der Kurven ist daher zu erwarten, wenn man die Ausbeute an langsamen Sekundärelektronen zum Vergleich heranzieht. Bei den vorliegenden Untersuchungen ist die Anzahl der Sekundärelektronen größenordnungsmäßig gleich der Anzahl der Primärelektronen, die bei dem hier durchgeführten Beschuß $4 \cdot 10^{14}$ betrug. Die Anzahl der insgesamt emittierten verzögerten Elektronen bei einer Beschußspannung von 500 V betrug dagegen nur einige 10^4 . Man braucht daher nur anzunehmen, daß von 10^{10} langsamen, im Austritt aus dem Kristall begriffenen Sekundärelektronen jeweils eines in einer Haftstelle eingefangen wird und später als „verzögertes Elektron“ wieder emittiert wird, um die geschilderte Ähnlichkeit zu interpretieren. Die geringe Einfangswahrscheinlichkeit kann damit begründet werden, daß ein Sekundärelektron im Mittel eine Energie von 1 bis 2 eV über dem Vakuum-Niveau besitzt, die es beim Einfang in einer Haftstelle zusätzlich zu der Energie, um die die Haftstelle unter dem Vakuum-Niveau liegt, abgeben muß.

f) *Äußerer lichtelektrischer Effekt.* Die kurzzeitig im Hochvakuum auf 700° K geheizte Germaniumprobe emittierte Photoelektronen bei Belichtung mit ultravioletttem Licht. Nach Messungen von APKER, TAFT und DICKEY [15] tritt ein Photoeffekt oberhalb einer Quantenenergie von 4,94 eV auf. Die folgenden Experimente zeigen, daß Germanium unmittelbar nach Elektronenbeschuß bereits bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht Photoelektronen emittiert. Fig. 5 zeigt in doppelt-logarithmischer Darstellung zunächst das Abklingen der im Dunkeln auftretenden verzögerten Elektronenemission. In der Zeitspanne von $t = 1,5$ bis 2,5 min wurde die beschossene Germaniumoberfläche mit dem Licht einer 30 W-Metallfadenlampe unter Benutzung einer Glasoptik bestrahlt und die Summe von Photoeffekt und Dunkelemission registriert. Bei den in Fig. 5 eingezeichneten Meßwerten, die durch Kreise dargestellt sind, ist die Dunkelemission bereits abgezogen. Der Photoeffekt klingt ebenso wie die Dunkelemission in erster Näherung nach einem $1/t$ -Gesetz ab. In den ersten Sekunden der Belichtung scheint jedoch der Photoeffekt etwas schneller abzuklingen, wie wiederholt beobachtet wurde.

Zwischen $t = 2,5$ und 3,5 min wurde wieder die Dunkelemission beobachtet. Offensichtlich wurde sie in ihrem Abklingen nicht durch die

Emission einer großen Anzahl von Photoelektronen beeinträchtigt. Von $t=3,5$ bis $4,5$ min wurde wieder der Photoeffekt gemessen. Der Abklingexponent wurde zu $0,91$ bestimmt; in gleichartigen Experimenten wurden Werte von $0,86$ und $0,85$ gemessen. Diese Werte sind etwas verschieden von dem Abklingexponenten des Dunkelstroms, der Werte zwischen $1,1$ und $1,2$ besaß ($T=103^\circ\text{K}$). Fanden Beschuß und Messung bei Zimmertemperatur statt, so wurden Werte für den Photoeffekt

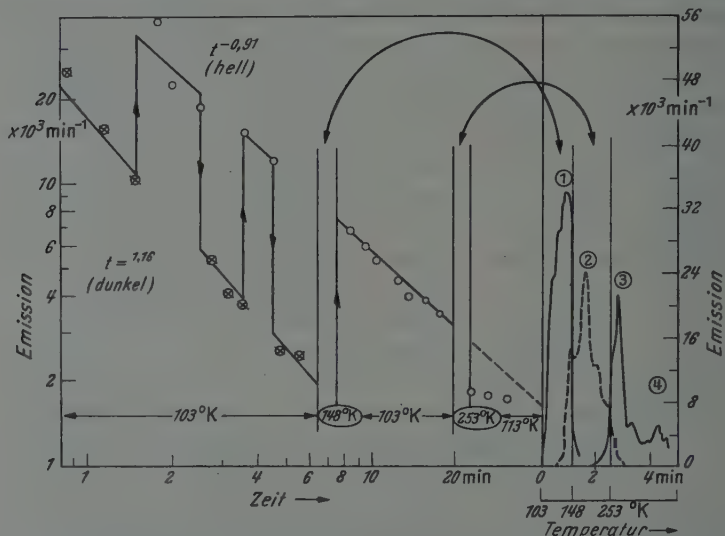


Fig. 5. Verzögerte Elektronenemission (Kreuze) und äußerer Photoeffekt mit sichtbarem Licht (Kreise) nach Elektronenbeschuß (1 min, $4,5 \mu\text{A}$, 900 V , 103°K). $t=0$: Beschußmitte. Von $t=6,5$ bis $7,5$ min wurde die Temperatur kontinuierlich erhöht, desgleichen von $t=19,5$ bis 22 min und ab $t=29,5$ min, während von $t=7,5$ bis $19,5$ min die Temperatur möglichst auf 103°K und von 22 bis $29,5$ min auf 113°K gehalten wurde. Die während der Temperaturerhöhungen gemessenen Maxima der verzögerten Elektronenemission sind im rechten Teil der Figur mit einer willkürlichen linearen Zeitskala und einer linearen Ordinatenskala aufgetragen

von $1,00$ und für den Dunkelstrom von $1,26$ gemessen. Die Unterschiede in den Abklingexponenten sind nicht auf Meßfehler zurückzuführen.

Nach der Hypothese von NASSENSTEIN [16] soll der oben beschriebene Photoeffekt, der auch an anderen Substanzen beobachtet wurde [1], als Photoionisation von Haftstellen aufzufassen sein. Da der Photoeffekt zeitlich abklingt, wurde vermutet, daß die Haftstellen mit denjenigen identisch seien, die das 1. Ausheizmaximum der Dunkelemission verursachen, obwohl er dann nach den in Fig. 3 (rechte Seite) dargestellten Beobachtungen eher logarithmisch als reziprok mit der Zeit abklingen müßte. Zu diesem Zweck wurde bei $t=6,5$ min beginnend die Temperatur der Probe kontinuierlich von 103 auf 148°K innerhalb einer Minute erhöht und dabei die Dunkelemission beobachtet. Diese

ist am rechten Bildrand in linearem Maßstab wiedergegeben. Es wurde nur das erste Temperaturmaximum der Dunkelemission, das bei 123°K auftritt, ausgeheizt. Danach wurde die Probe wieder auf 103°K abgekühlt. Während praktisch keine Dunkelemission mehr zu beobachten war, trat der Photoeffekt unbeeinflusst durch die zwischenzeitliche Temperaturerhöhung auf. Der Photoeffekt vor dem Aufheizen ist also in keinem Fall eine Emission von Elektronen, die auch im Dunkeln bei Temperaturen unter 148°K emittiert worden wären.

Zwischen $t=20$ und $22,5$ min wurde nun erneut von 103°K ausgehend die Temperatur kontinuierlich erhöht. Unterhalb 148°K , der Endtemperatur des vorhergehenden Ausheizprozesses, trat nur eine verschwindend geringe Dunkelemission auf. Bei 183°K wurde das 2. Ausheizmaximum beobachtet. Die Emission ist im rechten Teil der Fig. 5 gestrichelt dargestellt. Nach dem Abkühlen war immer noch ein lichtelektrischer Effekt zu beobachten, der nun jedoch merklich geringer war, als auf Grund des vorher beobachteten Abklinggesetzes durch Extrapolation zu erwarten gewesen wäre. Schließlich wurde zum dritten Mal ausgeheizt, und zwar bis fast 700°K . Der anfängliche Teil der Ausheizkurve, der das 3. und 4. Maximum aufweist, ist im rechten Teil der Fig. 5 aufgetragen. Wie man daraus entnimmt, ergibt ein partielles Ausheizen der einzelnen Glowkurven-Maxima bei der Superposition eine Glowkurve, wie sie auch beim Ausheizen in einem Zug erhalten wird.

Der Einfluß des Ausheizens des 2. Maximums der Dunkelemission auf den Photoeffekt läßt vermuten, daß dieser größtenteils durch Photoionisation von Haftstellen verursacht wird, die auch das 2. Maximum verursachen. Dies ist jedoch deshalb nicht möglich, weil der Photoeffekt bereits bei 103°K zeitlich abklingt, während das 2. Maximum von der Wartezeit praktisch unabhängig ist, wie man aus Fig. 3 ersieht. Es handelt sich also um verschiedene Haftstellensorten, wenn eine Erklärung durch Haftstellen überhaupt zutreffend ist. Die für den Photoeffekt verantwortlichen Haftstellen werden offenbar erst bei Temperaturen weit oberhalb 148°K thermisch gebleicht, während unterhalb dieser Temperatur eine temperaturunabhängige Ausbleichung, vielleicht durch einen Tunneleffekt, vor sich geht. Da das Abklingen des Photoeffekts im wesentlichen unabhängig davon ist, ob Photoelektronen zur Emission gebracht werden, muß angenommen werden, daß die Anzahl der für den Photoeffekt verantwortlichen Haftstellen groß gegen die Anzahl der beobachteten Photoelektronen ist und die Mehrzahl der Haftstellen durch den soeben diskutierten Ausbleichungsprozeß entladen wird.

Nach einem Elektronenbeschuß bei 300°K wird ebenfalls eine Photoemission beobachtet, die aber nur $1/10$ derjenigen bei 103°K nach

einem gleichartigen Elektronenbeschuß bei dieser Temperatur beträgt. Zum Vergleich sei angegeben, daß sich die entsprechenden Dunkelmissionen wie 4:10 verhielten. Bei der Abnahme der lichtelektrischen Ausbeute mit steigender Beschußtemperatur dürfte eine Temperaturabhängigkeit der Besetzungswahrscheinlichkeit der für die Photoelektronenmission verantwortlichen Zentren zu berücksichtigen sein.

Die spektrale Empfindlichkeit des äußeren lichtelektrischen Effekts wurde mit Hilfe von Schott-Filtern RG 1, GG 14, BG 12, KG 1, UG 1 und UG 3 untersucht. Dabei wurden während des zeitlichen Abklingens nach Elektronenbeschuß bei 103° K abwechselnd je $\frac{1}{2}$ min a) Dunkelmission, b) Photoeffekt mit „weißem“ Licht und c) gefiltertem Licht gemessen und aus den Interpolationen von a) und b) auf die Zeitdauer der Messung c) der Schwächungsfaktor des Photoeffekts durch Benutzung von gefiltertem statt weißem Licht bestimmt. Nach Korrekturen auf die Reflexion von der Filteroberfläche und die maximale Filterdurchlässigkeit wurden die Schwächungsfaktoren der von Quantenenergien von 0,4 eV bis $h\nu$ durchlässigen Filter als Funktion von $h\nu$ aufgetragen. Bei höheren Quantenenergien, bei denen es keine derartigen Bandfilter gibt, wurden mehrere Filter in geeigneter Weise kombiniert. Die Methode liefert nur eine Genauigkeit von schätzungsweise 10%. Durch Differentiation der so erhaltenen Kurven bekommt man die Photoemission, die von Lichtquanten mit einer Energie zwischen $h\nu$ und $h\nu + d(h\nu)$ verursacht wird. Es zeigt sich, daß diese Photoemission zwischen $h\nu = 1,2$ und $3,2\text{ eV}$ praktisch konstant ist und zu $3,7\text{ eV}$ hin um etwa einen Faktor 5 ansteigt. Die spektrale Verteilung der von der Glühbirne emittierten Lichtquanten nimmt in dem diskutierten Bereich jedoch exponentiell mit der Quantenenergie ab, so daß man als spektrale Empfindlichkeit des äußeren Photoeffekts von Germanium nach Elektronenbeschuß bei 103° K im wesentlichen eine Zunahme proportional $\exp(h\nu/0,24\text{ eV})$ mit der Quantenenergie $h\nu$ im sichtbaren Spektralbereich beobachtet. Da in Germanium die Eindringtiefe von $3,5\text{ eV}$ -Photonen 100 \AA und von $1,5\text{ eV}$ -Photonen 700 \AA beträgt [17] und angenommen werden kann, daß die beobachteten Photoelektronen aus geringerer Tiefe kommen, ist die optische Absorption proportional zum Absorptionskoeffizient, der seinerseits in dem betrachteten Spektralbereich nur linear mit der Photonenenergie ansteigt. Die exponentielle Zunahme des Photoeffekts mit der Photonenenergie kann daher nicht auf eine zunehmende Absorption zurückgeführt werden.

g) *Stimulation durch UV-Bestrahlung.* Der Kryostat enthielt ein Quarzfenster von $30\text{ mm } \varnothing$, durch das die Germaniumprobe mit dem Licht eines 200 W -Quecksilberbogens unter Benutzung eines Quarzkondensors bestrahlt wurde, und zwar gelegentlich auch unter Weg-

nahme des sichtbaren und infraroten Lichts durch ein Schott-Filter UG 11. Es konnte in keinem Fall danach eine verzögerte Elektronenemission beobachtet werden. Mit ungefiltertem Licht wurde ein äußerer Photoeffekt von $3 \cdot 10^{-9}$ Amp/cm² beobachtet. Während der Bestrahlung mit ungefiltertem Licht trat infolge des Infrarotanteils eine Erwärmung des Kristalls auf 170° K auf, jedoch trat beim Ausheizen auch oberhalb dieser Temperatur keine Emission auf. Auch kurzzeitige Bestrahlungen, die von geringerer Erwärmung begleitet waren, waren erfolglos.

h) Vorbehandlung der Germaniumprobe. Die bisher referierten Messungen wurden an einem Kristall durchgeführt, der nach CP 4-Ätzung [18] und Abspülen mit destilliertem Wasser in den Kryostaten eingesetzt worden war. Kurve a in Fig. 6 zeigt die Elektronenglowkurve dieser Probe nach Elektronenbeschuß (1 min, 4,5 µA, 900 V, 103° K). Nun wurde die Probe 1 min lang auf 900° K bei einem Vakuum von 10^{-6} mm Hg geheizt. Das Thermoelement am Platinband an der Rückseite der Probe zeigte zwar eine um 100° K höhere Temperatur an. Aus dem Unterschied der Glühfarben von Germaniumprobe und Platinband konnte jedoch auf die Temperatur der ersteren geschlossen werden.

Nach dem Abkühlen wurde wie zuvor mit Elektronen beschossen und die Elektronen-Glowkurve b aufgenommen. Während zuvor der größte Teil der Emission bei Temperaturen unter 220° K auftrat, ist jetzt das 278° K-Maximum stärker betont. Gleichzeitig tritt bei 220° K ein Maximum hervor, das zuvor vielleicht als Nebenmaximum des 183° K-Maximums auftrat. Insgesamt ist die Emission geringer als vor der Glühbehandlung. Derselbe Prozeß wurde nun bei einer um 100° K höheren Glüh Temperatur und einer Glühdauer von 5 min durchgeführt. Die Elektronen-Glowkurve, die danach aufgenommen wurde, zeigt bis auf das Emissionsmaximum bei Zimmertemperatur kaum noch Ähnlichkeit mit der ursprünglichen Kurve a.

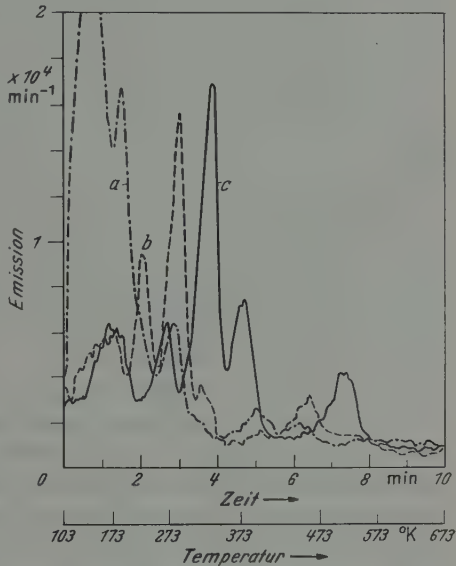


Fig. 6. Verzögerte Elektronenemission nach verschiedener Vorbehandlung der Probe. Kurve a: Geätzte Oberfläche. Kurve b: Probe 1 min lang bei 900° K im Vakuum geglüht. Kurve c: Probe weitere 5 min lang bei 1000° K im Vakuum geglüht. (Beschuß jeweils 1 min, 4,5 µA, 900 V, 103° K)

Die Vakuumglühbehandlung des Kristalls ist also von starkem Einfluß auf die verzögerte Elektronenemission. Sie verringert die Gesamtemission und verschiebt den Schwerpunkt der Emission zu höheren Temperaturen.

Sehr reiner Wasserstoff wurde nun in der bereits beschriebenen Weise in die Apparatur eingefüllt, und bei einem Druck von 10^{-3} mm Hg wurde der Kristall 2 min lang bei 1000° K geglüht. Nach Auspumpen und Elektronenbeschuß wie zuvor wurde eine Glowkurve ähnlich Kurve c in Fig. 6 erhalten. Die Glühbehandlung in Wasserstoff war also praktisch ohne Einfluß, nachdem bereits einmal eine gleichartige Glühbehandlung im Vakuum stattgefunden hatte.

Nun wurde technischer Sauerstoff durch den Vorvakuumstutzen der stillgelegten Diffusionspumpe in die Apparatur eingefüllt und bei einem Druck von 50 mm Hg die Probe 2 min lang bei 1000° K geglüht. Nach dem Auspumpen wurde die Probe noch 1 min lang auf 700° K geheizt und die Apparatur ausgeheizt. Die Germaniumprobe zeigte Interferenzfarben, woraus auf eine Bedeckung mit einer etwa 3000 \AA dicken Oxydschicht geschlossen werden kann. Diese Oberfläche konnte durch Beschuß mit 900 eV-Elektronen nicht zu einer meßbaren verzögerten Elektronenemission erregt werden.

i) *Vergleich mit Untersuchungen an anderen Germanium-Kristallen* [19]. Eine polykristalline Germaniumprobe mit rauher Oberfläche (n -leitend, unter $0,1 \Omega \text{ cm}$) zeigte nach Elektronenbeschuß (10 sec, $50 \mu\text{A}$, 1 keV) beim Aufheizen im wesentlichen 2 Maxima, und zwar bei 123 und 448° K, das erstere etwa 10mal größer als das zweite. Diese Maxima traten auch bei dem Germanium-Einkristall in etwa demselben Größenverhältnis auf und waren dort als 1. und 5. Maximum bezeichnet worden. Nach einer Glühbehandlung der Probe im Hochvakuum und erneutem Elektronenbeschuß war das 1. Maximum um einen Faktor 10^2 niedriger als vorher, also ein gleichartiges Verhalten, wie es der Einkristall zeigte. Der Beschuß eines n -leitenden Germanium-Einkristalls mit einem spezifischen Widerstand von $0,7 \Omega \text{ cm}$ (300° K) und CP 4-geätzter Oberfläche ergab zahlreiche Ausheizmaxima, deren Identifikation mit den bisher beschriebenen Maxima wegen ihrer Vielzahl weniger eindeutig ist. Auch dieser Kristall zeigte einen äußeren Photoeffekt mit sichtbarem Licht nach Elektronenbeschuß.

4. Verzögerte Elektronenemission und langsame Oberflächenzustände

Auf Grund der einleitend geschilderten Beobachtung von SCHÄETTI und BAUMGARTNER [7], wonach die verzögerte Elektronenemission der Alkaliantimonide von einer Leitfähigkeitserhöhung begleitet ist, ist es naheliegend, nach einer solchen bei Germanium zu suchen. Diese ist

in der Tat auch bekannt und klingt wie die der Alkaliantimonide im Zeitraum von Minuten oder Stunden ab. Sie wird durch eine Ladungsänderung der „langsamen Oberflächenzustände“ verursacht. Bereits LEPPER [2] stellte zur Diskussion, ob die verzögerte Elektronenemission von Alkalihalogeniden als thermische Emission aus Bardeenschen Oberflächenzuständen angesehen werden könnte. Bei einem Vergleich der Elektronenaffinitäten von Germanium einerseits und den Alkalihalogeniden und -antimoniden andererseits tritt jedoch sofort die Schwierigkeit der Übertragung dieser Hypothese auf den Fall des Germaniums zutage. Während bei dem letzteren die Elektronenaffinität, d.h. der energetische Abstand zwischen dem unteren Rand des Leitungsbandes und dem Vakuum-Niveau, höchstens einige Zehntel eV beträgt und thermisch überwunden werden kann, ist die Elektronenaffinität bei Germanium größer als 4 eV, nämlich nur einige Zehntel eV geringer als die Austrittsarbeit von 4,8 eV. Dies ist auf das gleichzeitige Vorkommen eines geringen Bandabstandes von 0,75 eV und einer hohen Austrittsarbeit zurückzuführen. Die Mehrzahl der langsamen Oberflächenzustände liegt energetisch um den Betrag der Austrittsarbeit unter dem Vakuum-Niveau und macht das Fermi-Niveau an der Oberfläche und damit die Austrittsarbeit weitgehend unabhängig von der Dotierung des Kristallinnern. Werte in der Nähe von $10^{13}/\text{cm}^2$ werden für die Dichte der langsamen Zustände allgemein angenommen. Die langen Zeitkonstanten dieser Zustände werden durch die Schwierigkeit des Ladungsausgleichs mit der Raumladungsschicht im Innern des Germaniums durch die normalerweise an der Oberfläche befindliche Oxydschicht verursacht. Die Zustände werden dabei als auf der Oxydoberfläche befindlich angesehen. Dementsprechend konnte durch Erhöhung der Oxydschichtdicke die Zeitkonstante verlängert werden [20]. Es ist nicht sicher, ob man bei einer nur etwa 20 Å dicken Oxydschicht, wie sie sich normalerweise an Luft einstellt, bereits von einer Bandstruktur sprechen kann. Falls man dies tut und die Bandbreite des kompakten Germaniumoxyds von mindestens 5 eV [21] zugrunde legt, dürfte man die Existenz von Haftstellen von weniger als 1 eV unterhalb des Vakuum-Niveaus in der Oxydschicht annehmen. Diese Haftstellen können durch unbesetzte Gitterplätze oder Zwischengitteratome oder Komplexe davon realisiert sein. Ihr Nachweis durch andere Methoden als die Elektronenemission selbst dürfte wegen ihrer wahrscheinlich geringen Anzahl schwierig sein.

Trotz dieser Deutungsschwierigkeiten der verzögerten Elektronenemission im Termschema der Germaniumoberfläche sei ein Vergleich zwischen ihrem Verhalten und demjenigen der elektrischen Oberflächenleitfähigkeit und dem Kontaktpotential nach verschiedenen Erregungsarten vorgenommen. Als solche werden üblicherweise angewandt:

1. Anlegen eines elektrischen Gleich- oder Wechselfeldes senkrecht zur Oberfläche mit Feldstärken zwischen 10^4 und 10^6 V/cm (Feld-effekt), 2. Belichtung, 3. kurzzeitiges Erwärmen und nachfolgendes Abschrecken, 4. Veränderung des elektrischen Potentials einer oberflächlichen Inversionsschicht („channel-effect“). Besonders aufschlußreich sind die Messungen von KOLM und PRATT [22], die nach Belichtung und im Gleichfeldeffekt die Kontaktpotentialänderung $\Delta\Phi$ beobachteten. Sie stellten fest, daß sich zwischen 195 und 373° K $\Delta\Phi$ proportional mit dem Logarithmus der Zeit t nach der Belichtung oder Abschalten des Feldes ändert. Dies gilt sowohl für die Halbleiter Germanium und Silizium als auch für die Metalle Gold und Platin, von denen übrigens angenommen werden darf, daß sie ebenfalls mit einer dünnen Oxydschicht überzogen waren. Der Effekt trat an geätzten und an sandgestrahlten Oberflächen auf. KOLM und PRATT nehmen an, daß in erster Näherung die Änderung des Kontaktpotentials der Ladungsänderung in den Oberflächenzuständen proportional ist, so daß auch für diese das logarithmische Abklinggesetz gilt. Der Strom, der die Ladungsänderung bewirkt, ist damit proportional $1/t$. Dies ist die gleiche Gesetzmäßigkeit, die für die verzögerte Elektronenemission gefunden wurde. In beiden Fällen ist auch der Strom weitgehend unabhängig vom Gasdruck, wodurch Adsorptions-Desorptionseffekte ausgeschlossen werden. Wie bereits in Abschnitt 3a) erwähnt, ist das $1/t$ -Gesetz gleichbedeutend mit einer konstanten Verteilung $f(E)$ der emittierenden Zentren über die energetische Lage E . Wegen $dE \sim d\tau/\tau$ ergibt sich daraus $f(E)dE = \text{const} \cdot d\tau/\tau$ und damit eine $1/\tau$ -Verteilung der Zentren über ihre Lebensdauer τ . Dies führt jedoch zu einer logarithmischen Frequenzabhängigkeit der Übertragung im Wechselfeldeffekt, die auch experimentell von KINGSTON und McWHORTER [23] verifiziert wurde. Auch die Abhängigkeit des Oberflächenstromrauschens vom Kehrwert der Frequenz konnte von diesen Autoren aus der $1/\tau$ -Verteilung hergeleitet werden.

Leider wurden bei Experimenten an langsamen Oberflächenzuständen bisher immer nur Messungen bei der Erregungstemperatur durchgeführt und die Energieverteilung der langsamen Oberflächenzustände ist daher noch völlig unbekannt. Ebenso ist eine Erregung durch Elektronenbeschuß bisher noch nicht versucht worden. Eine UV-Bestrahlung einer Germaniumoberfläche bewirkt nach CHRISTENSEN [24] eine Verarmung der Oberflächenzustände an Elektronen, d.h. eine n -leitende Oberfläche. Falls die Zentren der verzögerten Elektronenemission als energetisch hochgelegene Oberflächenzustände verstanden werden können, würde diese Beobachtung erklären, warum durch UV-Bestrahlung keine Stimulation der verzögerten Elektronenemission erfolgt.

Durch eine von FARNSWORTH u. Mitarb. [25] entwickelte Reinigungstechnik gelingt es, oxydfreie Germaniumoberflächen herzustellen, die keine langsamen Relaxationserscheinungen zeigen. Versuche, aus denen hervorgeht, ob eine so gereinigte Oberfläche zu einer verzögerten Elektronenemission stimuliert werden kann, würden zeigen, ob die Emissionszentren wie vermutet in der Oxydschicht gelegen sind.

5. Diskussion

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, daß die verzögerte Elektronenemission und der Entladungsstrom von langsamen Oberflächenzuständen die gleiche Zeitabhängigkeit aufweisen. Von KINGSTON und McWHORTER [23] wurde ein kontinuierliches Spektrum von Oberflächenzuständen angenommen und der gleiche mathematische Formalismus benutzt, wie er zur Beschreibung der verzögerten Elektronenemission vorgeschlagen wurde [9]. Unter der Annahme, daß das Spektrum sich bis zu so hohen Energien erstreckt, daß eine thermische Emission aus diesen Zuständen erfolgt, kann die verzögerte Elektronenemission als Emission aus Oberflächenzuständen gedeutet werden. Da zur Deutung der beobachteten Emission eine sehr geringe Anzahl solcher Zustände ausreicht, verglichen mit der Anzahl der übrigen Oberflächenzustände, spielen sie bei der Gesamtladung der Oberfläche praktisch keine Rolle. Wegen der großen Elektronenaffinität des Germaniums, verglichen mit den Alkali-antimoniden und -halogeniden, sollte oxydfreies Germanium keine verzögerten Elektronen emittieren können, falls diese Deutung zutrifft. Die in Abschnitt 3 h) mitgeteilte Beobachtung, daß nach Ausglühen des Germaniums im Hochvakuum, bei dem GeO von der Oberfläche verdampft [26], die Fähigkeit zur verzögerten Elektronenemission abnimmt, wie dies auch in früheren Versuchen an Wolfram festgestellt worden war [9], scheint diese Hypothese zu bestätigen. Die Gleichartigkeit des Abklingens der verzögerten Elektronenemission und des Entladungsstromes der langsamen Oberflächenzustände läßt vermuten, daß für diese dieselben Gesetze gelten wie für die die Emission verursachenden energetisch hochgelegenen Zustände.

Der Photoeffekt mit langwelligem Licht kann nicht durch eine Photoionisation derselben Zentrensorte gedeutet werden, die auch die verzögerten Elektronen liefert, im Gegensatz zu der Auffassung, die NASSENSTEIN [16] zu diesem Effekt („induzierter Photoeffekt“) vertritt. Dies wird durch die in Abschnitt 3 f) geschilderten Experimente gezeigt.

Eine weitere Deutungsmöglichkeit für die durch Elektronenbeschuß stimulierten Emissionserscheinungen besteht in der Annahme einer Bildung von Störstellen des Gitterbaus während des Beschusses. Hierzu

ist zwar im Kristallinnern eine Energie der Primärelektronen von mehreren 10^5 eV nötig. An der Oberfläche mancher Oxyde können jedoch bereits mit 30 eV Primärenergie Gitterbausteine abgelöst werden [27], so daß auch eine Fehlstellenbildung möglich erscheint. Die durch den Beschuß erzeugten Haftstellen können dann bei dem anschließenden Ausheizen wieder vernichtet werden. Das Ausbleiben einer Emission nach UV-Bestrahlung wäre dann so zu interpretieren, daß durch UV-Bestrahlung keine Haftstellen erzeugt werden.

Herrn Prof. Dr. O. HAXEL danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung der Arbeit, für stete Förderung und zahlreiche klärende Diskussionen. Herrn Prof. Dr. J. BARDEEN, Herrn Prof. Dr. R. MAURER sowie meinen Kollegen an der University of Illinois, vor allem Herrn Dr. G. RUPPRECHT, bin ich für viele Diskussionen zu großem Dank verbunden. Herrn Prof. Dr. H. WELKER, Siemenswerke Erlangen, danke ich sehr für die Überlassung der Germanium-Kristalle. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat durch Bereitstellung von Mitteln die Arbeit in dankenswerter Weise unterstützt. Den Herren Glasbläsermeistern BEEZ und EHRHARD gebührt Dank für die Anfertigung der komplizierten Glasapparatur.

Literatur

- [1] KRAMER, J.: Z. Physik **129**, 34 (1951). — Überblick über das Gesamtgebiet der verzögerten Elektronenemission: SEEGER, K.: Angew. Chem. **68**, 285 (1956). — Neuere Arbeiten: Acta phys. Austriaca **10**, H. 4 (1957). — [2] LEPPER, J.: Z. Naturforsch. **10a**, 47 (1955). — BOHUN, A.: Czechosl. J. Phys. **5**, 224, 429 (1955). — [3] BOHUN, A.: Czechosl. J. Phys. **6**, 197 (1956). — [4] SUN, R.: Bull. Amer. Phys. Soc. **1** (3), 144 (1956). — [5] LOHFF, J., u. H. RAETHER: Z. Physik **142**, 310 (1955). — [6] SCHAEETTI, N., u. W. BAUMGARTNER: Helv. phys. Acta **25**, 605 (1952). — SCHAEETTI, N.: Z. angew. Math. Phys., Schweiz **4**, 450 (1953). — [7] SCHAEETTI, N., u. W. BAUMGARTNER: Z. angew. Math. Phys., Schweiz **4**, 159 (1953). — [8] NEMILOV, JU. A., i V. E. PRIVALOVA: Soviet Physics — Techn. Phys. **1**, 56 (1956). — MIYAZAWA, H.: J. Phys. Soc. Japan **8**, 169 (1953). — [9] SEEGER, K.: Z. Physik **141**, 221 (1955). — [10] JOHNSON, J. B., and K. G. MCKAY: Phys. Rev. **93**, 668 (1954). — [11] DECKER, R. W.: J. Appl. Phys. **25**, 1441 (1954). — [12] SEEGER, K.: Z. Physik **135**, 152 (1953). — [13] TANAKA, M.: Proc. Phys. Math. Soc. Japan **22**, 899 (1940). — [14] HACHENBERG, O., u. W. BRAUER: Fortschr. Physik **1**, 445 (1953/54). — [15] APKER, L., E. TAFT and J. DICKEY: Phys. Rev. **74**, 1462 (1948). — [16] NASSENSTEIN, H.: Naturwiss. **41**, 329 (1954). — [17] FAN, H. Y., and M. BECKER: Phys. Rev. **76**, 1530 (1949). — [18] HAYNES, J. R., and W. SHOCKLEY: Phys. Rev. **81**, 838 (1951). — [19] SEEGER, K.: Acta phys. Austriaca **10**, 448 (1957). — [20] LASSER, M., C. WYSOCKI and B. BERNSTEIN: Phys. Rev. **105**, 491 (1957). — [21] COHEN, A. J.: Phys. Rev. **105**, 1152 (1957). — [22] PRATT jr., G. W., and H. H. KOLM: Semicond. Surface Physics (R. H. Kingston ed.), p. 297. Philadelphia: Univ. Pennsylvania Press 1957. — [23] KINGSTON, R. H., and A. L. MCWHORTER: Phys. Rev. **103**, 534 (1956). — [24] CHRISTENSEN, H.: Phys. Rev. **98**, 1178(A) (1955). — [25] FARNSWORTH, H. E., R. E. SCHLIER, T. H. GEORGE and R. M. BURGER: J. Appl. Phys. **26**, 252 (1955). — [26] BERNSTEIN, R. B., and D. CUBICCIOTTI: J. Amer. Chem. Soc. **73**, 4112 (1951). — [27] WARGO, P., and W. G. SHEPHERD: Phys. Rev. **106**, 694 (1957).

Aus dem II. Physikalischen Institut der Freien Universität Berlin

Zum Inversionsspektrum des $N^{14}H_3$

Von

H. G. FITZKY, R. HONERJÄGER und W. WILKE

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 2. August 1957)

30 neue $N^{14}H_3$ -Inversionslinien wurden mit einem besonders empfindlichen Mikrowellenspektrometer im Frequenzgebiet von 13000 bis 7000 MHz aufgefunden und mit Frequenznormal eingemessen. Es wird eine Ausgleichsformel angegeben, die alle bis heute bekannten $N^{14}H_3$ -Linien mit einem mittleren Fehler von etwa 1 MHz darstellt. Die Theorie von NIELSEN und DENNISON [5] für die Anomalie der $K=3$ -Linien wird geprüft. Bei den neugefundenen $K=6$ -Linien mit hohem J ist eine entsprechende Anomalie angedeutet.

I. Einleitung

Das Kerngerüst der Ammoniakmolekel bildet bekanntlich eine flache, reguläre, dreiseitige Pyramide, deren Spitze vom Stickstoffkern besetzt ist. Der N -Kern besitzt zwei Gleichgewichtslagen zu beiden Seiten der von den drei Protonen aufgespannten Pyramidenbasis. Diese Konfiguration der Kerne gibt Veranlassung zu einem „Inversionsspektrum“, das erstmalig von HUND [4] quantenmechanisch gedeutet worden ist. Die Inversionsfrequenz für den Schwingungsgrundzustand der Molekel fällt in den Mikrowellenbereich. Sie hängt empfindlich von der Höhe des Potentialwalles ab, der die zwei Gleichgewichtslagen des N -Kernes voneinander trennt, und damit vom Rotationszustand der Molekel, welcher durch die Quantenzahlen J und K ($\leq J$) des symmetrischen Kreisel beschrieben wird. Inversionsübergänge sind möglich in allen Rotationszuständen $J \geq 1$, $K \geq 1$.

Die experimentellen Methoden der Mikrowellenspektroskopie erlauben eine Auflösung der (J, K) -Feinstruktur des Inversionsspektrums. Bis zum Jahre 1949 sind 66 Einzellinien der isotopen Molekel $N^{14}H_3$ im Frequenzbereich von 40000 bis 16500 MHz aufgefunden und auf mindestens sechs Dezimalen genau vermessen worden. Ihre Frequenzen lassen sich mit Ausnahme der $K=3$ -Linien durch folgende empirische Ausgleichsformel [1] mit einem mittleren Fehler von 1,3 MHz darstellen:

$$\left. \begin{aligned} \nu'_{\text{ber}} &= \nu_0 \exp \left[A J(J+1) + B K^2 + C J^2(J+1)^2 + \right. \\ &\quad \left. + D J(J+1) K^2 + E K^4 \right] \\ \nu_0 &= 23\,785,88 \text{ MHz} & C &= +8,6922 \cdot 10^{-7} \\ A &= -6,36996 \cdot 10^{-3} & D &= -1,7845 \cdot 10^{-6} \\ B &= +8,88986 \cdot 10^{-3} & E &= +5,3075 \cdot 10^{-7} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Die Linien mit $K=3$ zeigen ein besonderes Verhalten. Ihre Frequenzen ν sind gegenüber den nach Gl. (1) berechneten verschoben, und zwar gilt:

$$\delta'\nu = \nu - \nu_{\text{ber}} \begin{cases} > 0, & \text{falls } J \text{ gerade} \\ < 0, & \text{falls } J \text{ ungerade.} \end{cases}$$

NIELSEN und DENNISON [5] haben die Ursache dieser Anomalie aufgeklärt und folgenden Ausdruck für $\delta'\nu$ berechnet:

$$\left. \begin{aligned} \delta'\nu &= (-1)^J \cdot a \cdot F(J) \\ F(J) &= [J(J+1)][J(J+1)-2] \cdot [J(J+1)-6]. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Der Faktor a hängt allein von Molekeldaten ab und kann aus den Rotations- und Schwingungskonstanten des N^{14}H_3 auf etwa 10% genau berechnet werden ($a = 3,61 \cdot 10^{-4}$ MHz nach [5]). Auch alle übrigen Linien mit durch 3 teilbarem K sollten verschoben sein, doch ist die Abweichung für $K=3$ am stärksten und bisher allein beobachtet worden.

NISHIKAWA und SHIMODA [6] haben weitere 26 N^{14}H_3 -Inversionslinien im anschließenden Frequenzbereich von 16500 bis 12000 MHz mit Frequenznormal eingemessen. Sie beobachteten Abweichungen von COSTAINS Formel [Gl. (1)], die mit wachsendem J und abnehmendem K systematisch größer werden, und vermuteten, daß Gl. (2) die Anomalie der $K=3$ -Linien bei hohem J nicht mehr richtig wiedergibt.

Es ist das Ziel dieser Arbeit, weitere Inversionslinien des N^{14}H_3 auf der niederfrequenten Seite des Spektrums (d.h. solche mit hohem J und niedrigem K) aufzusuchen und eine erweiterte Ausgleichsformel zu berechnen, welche eine schärfere Prüfung von NIELSENS und DENNISONS Theorie [5] für die Abweichungen der $K=3$ -Linien gestattet. Es soll ferner untersucht werden, ob sich bei hohen J -Werten auch eine Anomalie der $K=6$ -Linien bemerkbar macht. Unabhängig von der Prüfung irgendeiner Theorie ist es nützlich, möglichst alle N^{14}H_3 -Linien genau zu kennen, die sich mit einem empfindlichen Spektrometer überhaupt nachweisen lassen, da NH_3 häufig als Testgas zur Messung der Spektrometerempfindlichkeit verwendet wird und seine Linien als Normalpektrum dienen.

II. Experimentelles

Wir benutzten ein konventionelles Stark-Effektspektrometer. Als Strahlungsquellen dienten die Klystrons 2K39 und 2K44 der Firma Sperry (USA), mit denen der Frequenzbereich von 7300 bis 13000 MHz lückenlos überstrichen werden konnte. Die Frequenz der Strahlung des 2K44-Klystrons wurde mit einem Kristallvervielfacher verdoppelt. Die Länge der Absorptionszelle betrug 370 cm. Das Stark-Feld wurde mit 100 kHz rechteckförmig moduliert. Alle Linienfrequenzen wurden in

bekannter Weise an eine Normalfrequenz angeschlossen. Wir verwendeten die 10 MHz-Normalfrequenz des Senders MSF in *Rugby*, England (National Physical Laboratory).

Unterhalb von 13 000 MHz sind Absorptionskoeffizienten der Inversionslinien von kleiner als 10^{-7} cm^{-1} zu erwarten. Um die Linien nachzuweisen, bedarf es also eines besonders empfindlichen Spektrometers. Wir erreichten eine Nachweisempfindlichkeit von etwa $5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$ für den Absorptionskoeffizienten durch extreme Reduzierung der Empfängerbandbreite (0,1 Hz). Das bedingt einen entsprechend langsamen

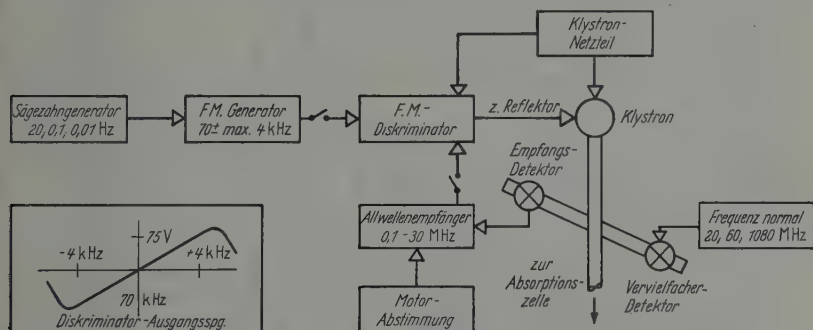


Fig. 1. Prinzip der Schaltung zur Frequenzmodulation und -stabilisierung der Klystronstrahlung

Frequenzvorschub bei der Registrierung einer Absorptionslinie (2 kHz/sec bei einer Linienbreite von etwa 200 kHz).

Eine so langsame Frequenzvariation der Strahlung wird man zweckmäßig rein elektrisch durch Modulation des Klystron-Reflektorpotentials vornehmen. Dabei entsteht das experimentelle Problem, dem gegenüber Erde hochgespannten Klystron-Reflektor eine extrem niederfrequente (z.B. 0,01 Hz) Modulationsspannung zuzuführen. Diese Schwierigkeit wurde auf folgende Weise gelöst (vgl. Fig.1). Ein Sägezahngenerator moduliert die Frequenz eines 70 kHz-Oszillators. Das frequenzmodulierte Signal wird einem FM-Diskriminator (mit der in Fig.1 angegebenen Charakteristik) zugeführt, dessen Ausgangsspannung induktiv (also potentialfrei!) übertragen und nach Gleichrichtung der Reflektorspannung überlagert wird.

Diese Anordnung mit FM-Diskriminator bietet zugleich die Möglichkeit, Spektrometerempfindlichkeit und -auflösungsvermögen noch dadurch zu steigern, daß man die spontanen Frequenzschwankungen der Klystronstrahlung ausregeln kann. Eine solche Frequenzstabilisierung läßt sich mit Hilfe des FM-Diskriminators und des Frequenznormals auf folgende Weise vornehmen (vgl. Fig.1). Ein Allwellenempfänger empfängt die Differenzfrequenz der Klystronstrahlung und einer passenden Oberwelle des Frequenznormals. Der Allwellenempfänger sei

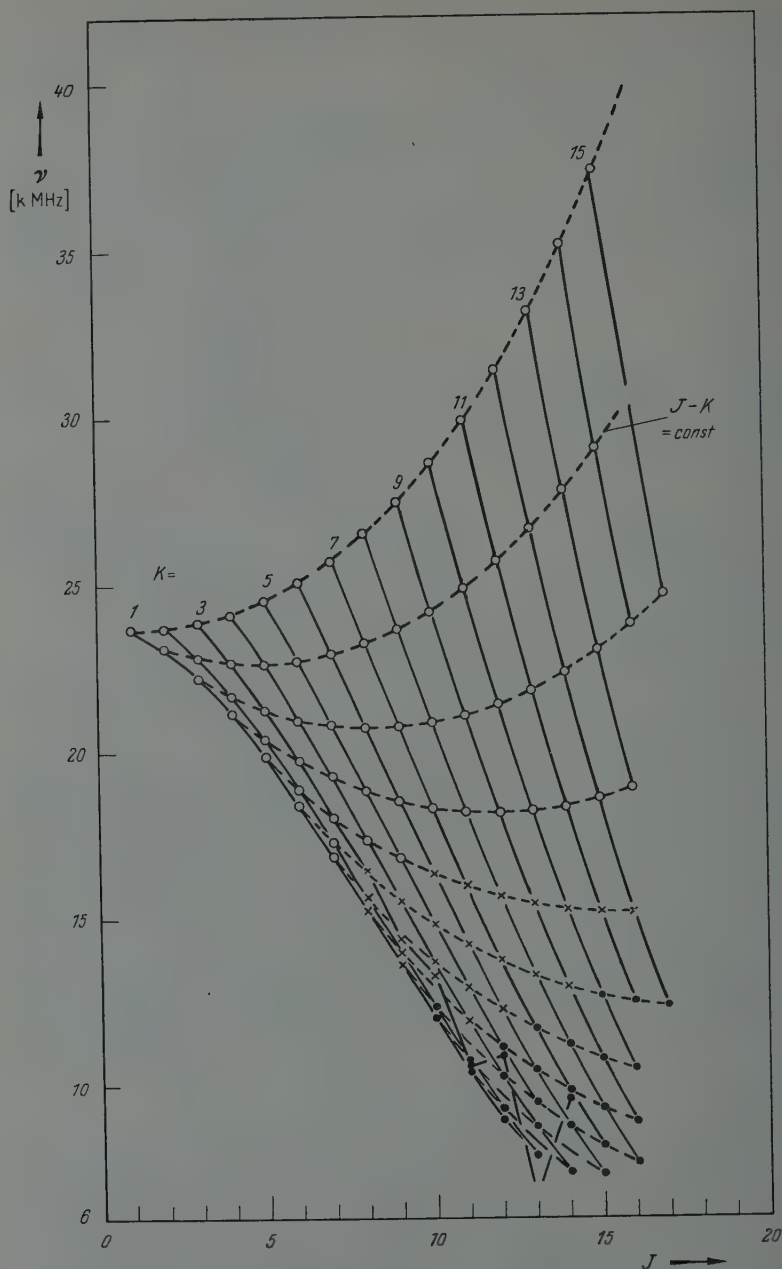


Fig. 2. Übersicht über die Frequenzen ν aller bekannten N^{14}H_3 -Inversionslinien. ν ist über J mit K als Parameter aufgetragen. O Frühere Messungen (bis 1949); x Messungen nach NISHIKAWA und SHIMODA [6]; ● diese Arbeit

auf eine feste Frequenz abgestimmt. Seine Zwischenfrequenz beträgt 70 kHz und wird dem FM-Diskriminator zugeführt. Momentane Schwankungen der Klystronfrequenz verursachen entsprechende Änderungen der 70 kHz-Zwischenfrequenz des Allwellenempfängers und regeln über den FM-Diskriminator die Reflektorspannung des Klystrons so, daß die Schwankungen der Strahlungsfrequenz kompensiert werden. Die so stabilisierte Klystronfrequenz kann durch Änderung der Abstimmung des Allwellenempfängers beliebig langsam mittels Motor variiert werden.

III. Ergebnisse

In Fig. 2 sind die Linienfrequenzen sämtlicher bisher gemessenen N^{14}H_3 -Inversionslinien über der Rotationsquantenzahl J mit K als

Tabelle 1

J	K	ν [MHz]	$\Delta\nu'$ [MHz]	$\Delta\nu''$ [MHz]	α_{\max} [cm $^{-1}$]
15	6	$7285,80 \pm 0,05$	-71,38	+1,80	$2,0 \cdot 10^{-9}$
14	4	$7370,05 \pm 0,05$	-64,30	+0,42	$1,5 \cdot 10^{-9}$
16	8	$7617,90 \pm 0,15$	-79,11	-1,16	$6,5 \cdot 10^{-10}$
13	2	$7894,37 \pm 0,05$	-52,83	+0,41	$1,4 \cdot 10^{-9}$
15	7	$8152,68 \pm 0,10$	-64,78	-0,59	$2,2 \cdot 10^{-9}$
13	4	$8762,87 \pm 0,05$	-45,74	+0,11	$8,2 \cdot 10^{-9}$
14	6	$8766,96 \pm 0,05$	-52,54	-0,91	$1,3 \cdot 10^{-8}$
16	9	$8823,90 \pm 0,10$	-66,90	-1,72	$3,0 \cdot 10^{-9}$
12	1	$9032,81 \pm 0,025$	-38,59	+0,16	$1,6 \cdot 10^{-9}$
		$9033,13 \pm 0,025$			
12	2	$9272,10 \pm 0,10$	-36,95	+0,09	$6,9 \cdot 10^{-9}$
15	8	$9283,65 \pm 0,10$	-54,28	-0,74	$4,6 \cdot 10^{-9}$
13	5	$9476,06 \pm 0,10$	-40,28	+0,02	$1,8 \cdot 10^{-8}$
14	3	$9670,78 \pm 0,10$			$2,7 \cdot 10^{-9}$
14	7	$9814,30 \pm 0,05$	-43,35	-0,33	$1,4 \cdot 10^{-8}$
12	4	$10293,46 \pm 0,10$	-30,34	-0,06	$4,3 \cdot 10^{-8}$
16	10	$10397,12 \pm 0,10$	-52,10	-1,71	$3,5 \cdot 10^{-9}$
13	6	$10426,76 \pm 0,10$	-33,49	+0,15	$7,4 \cdot 10^{-8}$
11	1	$10481,73 \pm 0,025$	-25,29	+0,26	$7,3 \cdot 10^{-9}$
		$10482,02 \pm 0,025$			
11	3	$10536,30 \pm 0,10$			$1,5 \cdot 10^{-7}$
15	9	$10754,56 \pm 0,05$	-42,13	-0,75	$2,5 \cdot 10^{-8}$
11	2	$10759,82 \pm 0,05$	-23,80	+0,25	$3,2 \cdot 10^{-8}$
12	3	$10836,10 \pm 0,05$			$4,8 \cdot 10^{-8}$
12	5	$11132,70 \pm 0,05$	-25,23	+0,17	$9,0 \cdot 10^{-8}$
14	8	$11177,38 \pm 0,05$	-33,38	-0,11	$3,8 \cdot 10^{-8}$
13	7	$11673,16 \pm 0,05$	-25,97	+0,10	$7,9 \cdot 10^{-8}$
10	1	$12017,02 \pm 0,020$	-15,30	+0,28	$3,0 \cdot 10^{-8}$
		$12017,30 \pm 0,020$			
17	12	$12308,40 \pm 0,10$	-43,23	-2,86	$5,6 \cdot 10^{-9}$
10	2	$12336,48 \pm 0,05$	-14,03	+0,34	$1,3 \cdot 10^{-7}$
16	11	$12461,04 \pm 0,10$	-35,91	-1,85	$8,4 \cdot 10^{-9}$
15	10	$12674,12 \pm 0,05$	-28,83	-0,66	$2,6 \cdot 10^{-8}$

ν = Frequenz der neugefundenen N^{14}H_3 -Linien

$\Delta\nu' = \nu - \nu'_{\text{ber}}$, ν'_{ber} = nach Gl. (1) berechnete Frequenz

$\Delta\nu'' = \nu - \nu''_{\text{ber}}$, ν''_{ber} = nach Gl. (4) berechnete Frequenz.

Parameter aufgetragen. Linien mit gleichem K sind durch ausgezogene Kurven verbunden; die gestrichelten Kurven verbinden Linien mit konstanter Differenz $J - K$. Der allgemeine Verlauf der Kurven $J - K = \text{const}$ ist qualitativ anschaulich verständlich. Kleines $J - K$ bedeutet Rotation der Molekel um eine zur Figurenachse annähernd parallele Achse. Die mit steigendem J wachsenden Zentrifugalkräfte treiben die drei Protonen auseinander und erniedrigen den Potentialwall zwischen

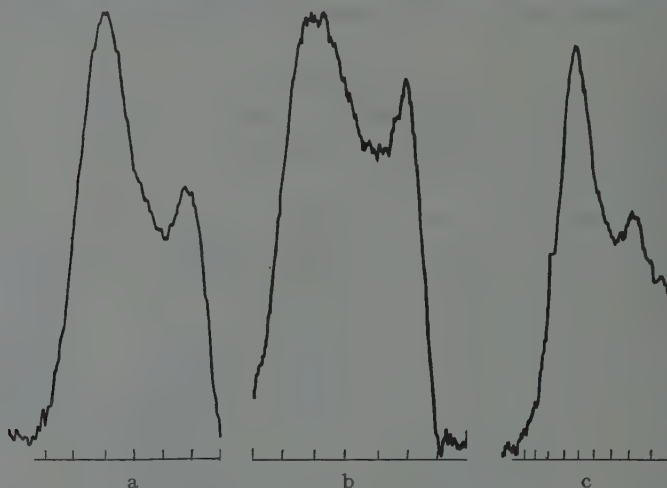


Fig. 3 a—c. $K=1$ -Linien mit typischer magnetischer Hyperfeinstruktur ($\Delta F=0$, $\Delta F_1=0$, vgl. [2], [3]). Abstand der Frequenzmarken (unten) 100 kHz. Gasdruck etwa $1 \cdot 10^{-2}$ Torr. Stark-Feldstärke etwa 1500 V/cm.

- a $(J, K) = (10, 1)$; $\alpha_{\max} = 3,0 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$
 b $(J, K) = (11, 1)$; $\alpha_{\max} = 7,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$
 c $(J, K) = (12, 1)$; $\alpha_{\max} = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$

den zwei Gleichgewichtslagen des N -Kernes: die Inversionsfrequenz nimmt daher mit J zu. Bei großem $J - K$ erfolgt die Rotation dagegen um eine zur Figurenachse annähernd senkrechte Achse. In diesem Falle werden die Protonen mit wachsendem J zusammengedrängt, der Potentialwall wird höher und die Inversionsfrequenz kleiner.

Tabelle 1 enthält die Frequenzen ν aller 30 in dieser Arbeit gefundenen N^{14}H_3 -Linien. Wir extrapolierten die in der Arbeit [6] gefundenen systematischen Abweichungen der Linienfrequenzen von COSTAINS Formel [Gl. (1)] und konnten auf diese Weise alle Linien identifizieren. Die Zuordnung der $K=3$ -Linien erforderte eine zusätzliche Extrapolation der Abweichungen von Gl. (2). Einen weiteren Anhaltspunkt lieferten die Intensitätsverhältnisse. Die Linien $(J, K) = (10, 1)$, $(11, 1)$ und $(12, 1)$ waren darüber hinaus an ihrer charakteristischen magnetischen Hyperfeinstrukturaufspaltung [2], [3] zu erkennen. Diese drei Linien sind in Fig. 3 dargestellt. Die in der Arbeit [6] für die Linien $(10, 1)$ und $(10, 2)$ angegebenen Frequenzen konnten wir nicht bestätigen.

Die in der Tabelle 1 aufgeführten Absorptionskoeffizienten α_{\max} (Spitzenintensität) wurden nach der folgenden Gleichung (vgl. z. B. [7]) berechnet:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{\max} &= 2 \cdot 10^{-13} \nu^2 g \frac{K^2(2J+1)}{J(J+1)} \times \\ &\quad \times \exp[-0,0477 J(J+1) + 0,0174 K^2] \\ g &= 2 \quad \text{für } K = 3, 6, 9, \dots \\ g &= 1 \quad \text{für } K = 1, 2, 4, \dots \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Gl. (3) ist berechnet mit einem Linienbreitenparameter von 26 MHz/Torr und gilt für $T = 300^\circ \text{K}$.

Um die Gl. (2), welche die Anomalie der $K=3$ -Linien beschreiben soll, zu prüfen, mußten alle bis heute bekannten Linienfrequenzen des $N^{14}H_3$ durch eine Ausgleichsformel hinreichend genau dargestellt werden. Zu diesem Zweck wurde die Costainsche Formel (1) durch Hinzunahme von vier weiteren Gliedern im Exponenten erweitert:

$$\left. \begin{aligned} \nu''_{\text{ber}} &= \nu_0 \exp [A' J(J+1) + B' K^2 + C' J^2(J+1)^2 + \\ &\quad + D' J(J+1) K^2 + E' K^4 + F' J^3(J+1)^3 + \\ &\quad + G' J^2(J+1)^2 K^2 + H' J(J+1) K^4 + J' K^6] \\ \nu_0 &= 23\,785,88 \text{ MHz} \quad E' = +5,7854 \cdot 10^{-7} \\ A' &= -6,37097 \cdot 10^{-3} \quad F' = -1,5626 \cdot 10^{-9} \\ B' &= +8,88915 \cdot 10^{-3} \quad G' = +4,9844 \cdot 10^{-9} \\ C' &= +9,39454 \cdot 10^{-7} \quad H' = -5,2279 \cdot 10^{-9} \\ D' &= -1,9027 \cdot 10^{-6} \quad J' = +1,8526 \cdot 10^{-9} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Alle Koeffizienten wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Beim Ausgleich wurden die Linien mit $K=3$ und $K=6$ nicht benutzt. Der mittlere Fehler beträgt für alle Linienfrequenzen 0,92 MHz gegenüber 13,44 MHz bei der Berechnung nach COSTAINS Formel (1).

Tabelle 2 enthält alle zur Zeit bekannten $(J, 3)$ -Linien. Die Linienfrequenzen ν' wurden bis $J=7$ nach Gl. (1), die in diesem Frequenzgebiet etwas kleinere Fehler ergibt, berechnet; ab $J=8$ wurde Gl. (4) benutzt. Die anzubringenden Korrekturen $\delta'\nu$ ergaben sich aus Gl. (2).

Für die höheren J -Werte zeigt sich eine dem Betrag nach monoton wachsende Abweichung $\Delta\nu'$ der berechneten von den gemessenen Frequenzen, die weit außerhalb der Fehler der Interpolationsformel (4) liegt. Der Faktor a in Gl. (2) ist nicht konstant. Qualitativ ist verständlich, daß a mit wachsendem J abnimmt: eine Erhöhung von J bei

Tabelle 2

J	ν [MHz]	ν' [MHz]	ν'' [MHz]	$\Delta\nu'$ [MHz]	$\Delta\nu''$ [MHz]
3	23870,11	23870,09	23870,07	+ 0,02	+ 0,04
4	22688,24	22688,30	22688,39	- 0,06	- 0,15
5	21285,48	21285,26	21285,03	+ 0,22	+ 0,45
6	19757,40	19757,56	19757,91	- 0,16	- 0,51
7	18017,42	18017,06	18017,11	+ 0,36	+ 0,31
8	16455,13	16457,62	16455,48	- 2,49	- 0,35
9	14376,56	14366,99	14375,33	+ 9,57	+ 1,23
10	13296,37	13319,64	13296,62	- 23,27	- 0,25
11	10536,30	10482,52	10536,00	+ 53,78	+ 0,30
12	10836,10	10946,03	10834,93	- 109,93	+ 1,17
14	9670,78	10054,41	9671,05	- 383,63	- 0,27

ν = gemessene Frequenz

$$\nu' = \begin{cases} \nu_{\text{ber}}^I [\text{nach Gl. (1)}] + \delta'\nu [\text{nach Gl. (2)}] & \text{für } J = 3 \dots 7 \\ \nu_{\text{ber}}^{II} [\text{nach Gl. (4)}] + \delta'\nu [\text{nach Gl. (2)}] & \text{für } J > 7 \end{cases}$$

$$\nu'' = \begin{cases} \nu_{\text{ber}}^I [\text{nach Gl. (1)}] + \delta''\nu [\text{mit Gl. (6)}] & \text{für } J = 3 \dots 7 \\ \nu_{\text{ber}}^{II} [\text{nach Gl. (4)}] + \delta''\nu [\text{mit Gl. (6)}] & \text{für } J > 7 \end{cases}$$

$$\Delta\nu' = \nu - \nu'$$

$$\Delta\nu'' = \nu - \nu''.$$

$K = \text{const}$ bewirkt eine Verkleinerung des Trägheitsmomentes I_z (bezüglich der Figurenachse) und eine Vergrößerung des Trägheitsmomentes I_x (bezüglich einer zur Figurenachse senkrechten Achse). Da a die Form

$$a = \frac{\sum_{n=0}^2 \alpha_n I_z^n}{\sum_{n=0}^6 \beta_n I_x^n} \quad (\alpha_n, \beta_n = \text{const}) \quad (5)$$

hat, wird es mit wachsendem J kleiner. Empirisch haben wir die J -Abhängigkeit von a folgendermaßen berücksichtigt:

$$\left. \begin{aligned} a' &= c_1 - c_2(J-3) \\ c_1 &= 3,74044 \cdot 10^{-4} \text{ MHz} \\ c_2 &= 6,097 \cdot 10^{-6} \text{ MHz.} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

In Tabelle 2 sind die mit Gl. (6) berechneten Frequenzen ν'' ebenfalls enthalten. Der mittlere Fehler beträgt 0,46 MHz.

Theoretisch sollte auch eine Verschiebung der $(J, 6)$ -Linien auftreten. Der Betrag der Verschiebung $\delta\nu$ ist noch nicht berechnet worden. $\delta\nu$ sollte, im Gegensatz zum Falle $K=3$, positiv für ungerades J und negativ für gerades J sein. Eine solche Verschiebung der Linien (14,6) und (15,6) deutet sich an, und zwar mit richtigem Vorzeichen. Fig. 4

zeigt die Abweichungen $\Delta\nu''$ einiger Linien von der Ausgleichsformel (4) in der Umgebung der (14,6)- und (15,6)-Linie. Für $K=6$ ist $\Delta\nu''$ ungewöhnlich groß. Eine genaue Aussage über die Größe der Abweichung kann man nicht machen, doch läßt sich abschätzen, daß die Frequenz-

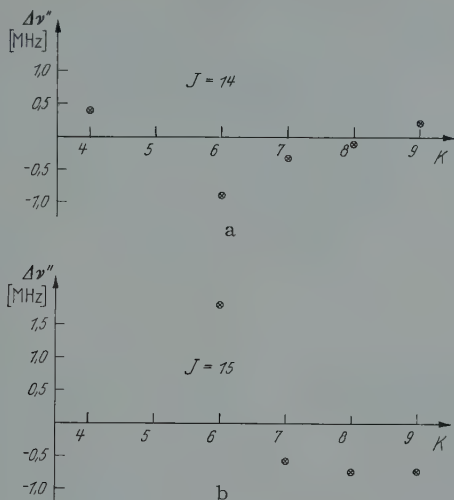


Fig. 4. Abweichungen $\Delta\nu''$ einiger Linien in der Nachbarschaft der (14,6)- und (15,6)-Linie von der Ausgleichsformel (4)

verschiebung im Vergleich zu den Linien (14,3) und (15,3) um einen Faktor von etwa 10^4 kleiner ist.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Bereitstellung von Mitteln, die uns den Bau des Mikrowellenspektrometers ermöglichten.

Literatur

- [1] COSTAIN, C.C.: Phys. Rev. **82**, 108 (1951). — [2] GUNTHER-MOHR, G.R., R.L. WHITE, A.L. SCHAWLOW, W.E. GOOD and D.K. COLES: Phys. Rev. **94**, 1184 (1954). — [3] GUNTHER-MOHR, G.R., C.H. TOWNES and J. H. VAN VLECK: Phys. Rev. **94**, 1191 (1954). — [4] HUND, F.: Z. Physik **43**, 805 (1927). — [5] NIELSEN, H.H., and D.M. DENNISON: Phys. Rev. **72**, 1101 (1947). — [6] NISHIKAWA, T., and K. SHIMODA: J. Phys. Soc. Jap. **10**, 89 (1955). — [7] TOWNES, C.H., and A.L. SCHAWLOW: Microwave Spectroscopy. New York: McCraw Hill Book-Comp., Inc. 1955.

Aus dem Röntgeninstitut der Technischen Hochschule Stuttgart
und dem Institut für Metallphysik am Max-Planck-Institut für Metallforschung
Stuttgart

Die Berücksichtigung der kohärenten Streuung bei der Ermittlung der wirksamen Röntgenstrahlenenergie

Von

R. GLOCKER und D. MESSNER

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 8. August 1957)

Messung des Verhältnisses der Fluoreszenzlichtintensitäten von Anthrazen und Zinksulfid bei Erregung mit verschiedenen Röntgenwellenlängen. — Vergleich mit den mit und ohne Berücksichtigung der kohärenten Streuung aus den experimentellen Schwächungskoeffizienten berechneten Werten. — Angabe einer Näherungsformel zur Berechnung des kohärenten Massen-Streukoeffizienten.

Die Wellenlängenabhängigkeit der physikalischen Wirkungen der Röntgenstrahlen läßt sich berechnen, wenn der Anteil E_w der auf fallenden Röntgenenergie E_0 bekannt ist, der in Energie von Photo-, Compton- und Paarbildungselektronen* umgesetzt wird. Für eine Schicht von der Dicke D cm ist¹

$$E_w = E_0 (1 - e^{-\mu D}) \left(\frac{\alpha \tau + \sigma_A + \kappa'}{\mu} \right) \quad (1)$$

oder, wenn $\mu D \ll 1$ ist

$$E_w = E_0 D (\alpha \tau + \sigma_A + \kappa') \quad (1a)$$

μ = Schwächungskoeffizient,

σ = Compton-Streukoeffizient,

σ_A = auf Comptonelektronen entfallender Teilbetrag von σ ,

κ' = Paarbildungskoeffizient nach Abzug der Ruheenergien von Elektron und Positron,

$$\kappa' = \frac{\kappa (\hbar \nu - 2 m c^2)}{\hbar \nu},$$

τ = Absorptionskoeffizient,

α = Photoelektronenausbeute.

* Wobei unter Elektronen auch die Positronen verstanden sind.

¹ GLOCKER, R.: Z. Physik **43**, 827 (1927); **46**, 764 (1928).

Die „wirksame Energie“ wird durch die Gl. (1) richtig wiedergegeben, wenn die gesamte erzeugte Sekundärelektronen-Energie im Meßvolumen verbleibt und kein Energietransport von außen her erfolgt. Dazu muß die eine oder die andere der beiden Voraussetzungen erfüllt sein:

1. Die Dimensionen des Meßvolumens sind klein gegenüber der Reichweite der Sekundärelektronen.

2. Die Energien der abwandernden und der zuströmenden Sekundärelektronen kompensieren sich (Elektronengleichgewicht).

Andernfalls muß die Gl. (1) durch Glieder, welche die Reichweite enthalten, erweitert werden². Bei den folgenden Messungen ist die Meßanordnung so gewählt, daß die Bedingung 2. erfüllt ist.

Die am wenigsten genau bekannte Größe in Gl. (1) ist der Absorptionskoeffizient τ . In Ermangelung von unmittelbaren Messungen wird τ allgemein aus den experimentellen Werten von μ errechnet

$$\tau = \mu - \sigma. \quad (2)$$

Die aus der Klein-Nishina-Formel errechneten Werte von σ sind recht genau.

Vor einiger Zeit wurde von WHITE^{3,4} und FANO⁵ im Zusammenhang mit direkten theoretischen Berechnungen von τ darauf hingewiesen, daß neben der Compton-Streuung auch die kohärente Streuung (Rayleigh-Streuung) zu berücksichtigen sei. Daraus ergibt sich die Konsequenz, daß künftighin zur Ermittlung des Absorptionskoeffizienten aus dem Schwächungskoeffizienten statt der Gl. (2) die Beziehung

$$\tau^* = \mu - \sigma - \sigma' \quad (3)$$

zu benützen ist, wobei σ' den Koeffizienten⁶ der kohärenten Streuung bedeutet.

Zur experimentellen Entscheidung zwischen Gl. (2) und (3) wurden Versuche angestellt, die auf folgendem Grundgedanken beruhen: Das Wellenlängengebiet, in dem die größten Unterschiede zwischen τ und τ^* zu erwarten sind, verschiebt sich mit wachsender Ordnungszahl. Verwendet man zwei Leuchtstoffe mit verschiedener chemischer Zusammensetzung und bestimmt man das Verhältnis der Fluoreszenzlicht-Intensitäten als Funktion der Röntgenwellenlänge, so gibt es einen Bereich, in dem die theoretischen Kurven unter Benützung von τ bzw. τ^* sich deutlich unterscheiden. Nach überschlägigen Berechnungen erschienen Anthrazen und Zinksulfid als besonders geeignet, da das betreffende

² GLOCKER, R.: Z. Physik **136**, 352 (1953); **143**, 191 (1955).

³ WHITE, G.: Nat. Bur. Stand. Rep. **1952**, 1003.

⁴ WHITE, G., u. GRODSTEIN: Nat. Bur. Stand. Circ. **1957**, 583.

⁵ FANO, U.: Nucleonics **11**, Nr. 8, 8 (1953).

⁶ Zahlenangaben bei WHITE (l. c.).

Wellenlängenintervall technisch leicht zugänglich ist. Sind die gemessenen Lichtintensitäten L_{ZnS} und L_{Ant} , so folgt aus Gl. (1) bei Erregung mit der Röntgenwellenlänge 1 bzw. 2

$$\frac{(L_{\text{ZnS}}/L_{\text{Ant}})_1}{(L_{\text{ZnS}}/L_{\text{Ant}})_2} = \frac{\left[\left(\frac{\alpha\tau + \sigma_A}{\varrho} \right)_{\text{ZnS}} / \left(\frac{\tau + \sigma_A}{\varrho} \right)_{\text{Ant}} \right]_1}{\left[\left(\frac{\alpha\tau + \sigma_A}{\varrho} \right)_{\text{ZnS}} / \left(\frac{\tau + \sigma_A}{\varrho} \right)_{\text{Ant}} \right]_2}. \quad (4)$$

Dazu kommt eine analoge Gleichung für τ^* . Es ist dann zu prüfen, ob die Gleichung für τ oder τ^* das Intensitätsverhältnis besser wiedergibt. Die Größen σ_A und α sind aus Messungen ziemlich gut bekannt.

Die Gl. (4) enthält in sich zwei Voraussetzungen: Die Schichten müssen so dünn* sein, daß $1 - e^{-\mu D}$ durch μD ersetzt werden darf; die Lichtausbeute jedes Leuchtstoffes muß unabhängig sein von der Röntgenwellenlänge, ein Punkt, auf den später noch zurückgekommen wird.

Zu den Messungen wurde die von BREITLING⁷ beschriebene Anordnung verwendet. Das Fluoreszenzlicht wurde unter Benützung der Totalreflexion durch einen Plexiglasstab der Kathode eines Photomultipliers zugeleitet. Der Ausgangsstrom des Multipliers diente als Maß für die Lichtintensität. Die Leuchtstoffe wurden auf einer Zellophanunterlage aufgetragen und auf der Oberseite mit 0,040 mm dickem schwarzem Zellophan bedeckt. Die bestrahlte kreisförmige Fläche hatte 6 mm Durchmesser. Durch Absorptionsmessungen wurde die Dicke der ZnS-Schicht zu 0,003 mm bestimmt. Die Dicke des Anthrazenkriställchens betrug 0,096 mm.

Besondere Beachtung erfordert die Frage nach der Konstanz der Lichtausbeute innerhalb des benützten Wellenlängenbereiches von 0,16 bis 0,56 kX. Für die Messungen von BREITLING**, bei denen die Fluoreszenzintensität von Anthrazen auf die Luftionisation bezogen wurde, ist diese Frage zu geizen, ebenso für Impulsgrößenbestimmungen von FOWLER und ROOSS⁸ an Photoelektronen von 10 bis 30 keV. Von ROBINSON und JENTSCHKE⁹ bzw. von BIRKS und BROOKS¹⁰ wurde dagegen im Bereich von 8 bis 22 keV bzw. von 6 bis 30 keV eine geringe Abnahme der Ausbeute bei den niederen Photoelektronenenergien beobachtet. Nach der kürzlich erschienenen Arbeit von HOFFMANN¹¹, bei

* Eine untere Grenze ist andererseits durch die Reichweite gegeben; es muß die erzeugte Elektronenenergie voll in der Schicht wirksam werden.

** Da das Verhältnis der wirksamen Energien für zwei Stoffe mit ähnlicher chemischer Zusammensetzung gebildet wurde, hätte die Berücksichtigung der kohärenten Streuung nur einen sehr geringen Einfluß, maximal etwa 2%.

⁷ BREITLING, G.: Z. angew. Phys. **4**, 401 (1952).

⁸ FOWLER, J.M., u. C.E. ROOSS: Phys. Rev. **98**, 996 (1955).

⁹ ROBINSON, W.H., u. W. JENTSCHKE: Phys. Rev. **95**, 1412 (1954).

¹⁰ BIRKS, J.B., u. F.D. BROOKS: Proc. Phys. Soc. Lond. B **69**, 721 (1956).

¹¹ HOFFMANN, K.W.: Z. Physik **148**, 303 (1957).

der das β -Spektrum von S^{35} (20 bis 167 keV) mit einem Anthrazen-Spaltkristall-Spektrometer gemessen wurde, ist aber die Ausbeute innerhalb der Meßgenauigkeit von einigen Prozent sicher konstant. Für ZnS wurde von MESSNER¹² durch Elektronenbeschuß von außen, bei dem eine Änderung der Lichtausbeute mit der Energie allgemein stärker hervortritt, nachgewiesen, daß dieser Effekt erheblich kleiner ist als bei Anthrazen. Bei den folgenden Fluoreszenzmessungen bei Erregung mit den Wellenlängen 0,155 und 0,56 kX hat man im ersten Fall zu 30% Photoelektronen mit 80 keV und zu 70% Compton-Elektronen mit einer mittleren Energie von 10 keV. Bei 0,56 kX bestehen 98% der Energie aus 22 keV-Photoelektronen. Wenn also bei Anthrazen die Lichtausbeute bei niederen Energien abnimmt, was fraglich ist, so würden in der Fig. 1 dieser Arbeit die Meßpunkte sich etwas nach oben verschieben; die aus den Messungen gezogenen Schlußfolgerungen würden bestehen bleiben.

Die Kurve I in Fig. 1 stellt V_I , die Kurve II V_{II} als Funktion der Wellenlänge dar; dabei ist

$$V_I = \frac{\left(\frac{\alpha\tau^* + \sigma_A}{\varrho} \right)_{\text{ZnS}}}{\left(\frac{\alpha\tau^* + \sigma_A}{\varrho} \right)_{\text{Ant}}} \quad (5)$$

und

$$V_{II} = \frac{\left(\frac{\alpha\tau + \varrho_A}{\varrho} \right)_{\text{ZnS}}}{\left(\frac{\alpha\tau + \sigma_A}{\varrho} \right)_{\text{Ant}}} \quad (6)$$

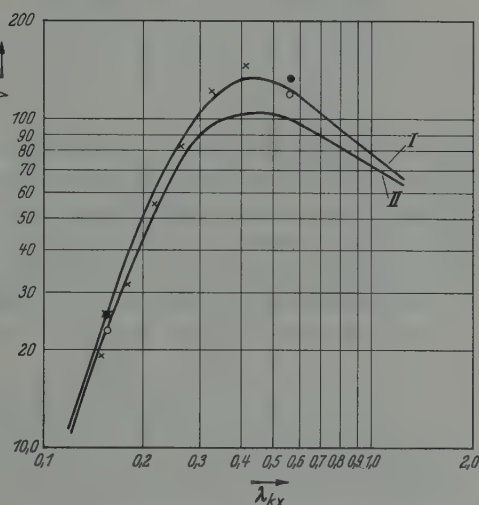


Fig. 1. Abhängigkeit von V_I und V_{II} von der Wellenlänge

Die Zahlen für τ und τ^* wurden aus den von ALLEN¹³ gemessenen Werten von μ nach Gl. (2) und (3) berechnet. Für die Fluoreszenzmessungen wurden zunächst durch Aluminium und Kupfer gefilterte Bremsstrahlungen benützt, deren effektive Wellenlängen aus der Halbwertschicht berechnet wurden. Die Bezugsstrahlung bei 0,155 kX war dagegen praktisch monochromatisch. Durch ein Ross-Filter¹⁴, bestehend aus 0,260 mm Gold bzw. 0,235 mm Platin wurde der Spektralbereich von

¹² MESSNER, D.: Z. Physik **147**, 24 (1957).

¹³ COMPTON, A.H., u. S.K. ALLISON: X-Rays in Theory and Experiment, VAN NOSTRAND, 2. Aufl., Appendix IX. New York 1935.

¹⁴ ROSS, P.A.: Phys. Rev. **28**, 425 (1926). — KIRKPATRICK, P.: Rev. Sci. Instrum. **10**, 186 (1939).

0,153₇ bis 0,157₇ kX ausgeblendet. Wie Fig. 1 zeigt, folgen die als Kreuze eingetragenen, bei 0,155 kX ausgeglichenen Meßpunkte eher der Kurve I als der Kurve II.

Da die μ/ρ -Werte der verschiedenen Beobachter nicht genau übereinstimmen*, wurden für zwei Wellenlängen 0,155 und 0,56 kX (Eigenstrahlung einer Silberanode mit Palladiumfilter) eigene Bestimmungen

Tabelle 1

	$\lambda_k X$	$\frac{\mu}{\rho}$	$\frac{\sigma}{\rho}$	$\frac{\sigma'}{\rho}$	$\frac{\sigma_A}{\rho}$	$\frac{\tau}{\rho}$	$\frac{\tau^*}{\rho}$	α	$\frac{\alpha\tau + \sigma_A}{\rho}$	$\frac{\alpha\tau^* + \sigma_A}{\rho}$
ZnS	0,155	0,702	0,147 ₂	0,042 ₀	0,017 ₂	0,555	0,513	0,971	0,555 ₂	0,515 ₂
	0,56	21,3	0,174 ₆	0,361 ₅	0,006 ₉	21,13	20,77	0,898	19,06	18,71
Anthrazen	0,155	0,166	0,155 ₀	0,003 ₈	0,017 ₃	0,011	0,0072	1,00	0,028 ₃	0,024 ₅
	0,56	0,386	0,184 ₀	0,035 ₉	0,007 ₃	0,202	0,166 ₁	1,00	0,209 ₃	0,173 ₄

an sehr engen Strahlenbündeln vorgenommen. Für Anthrazen ergab sich bei 0,56 kX 0,386, während die Berechnung aus den Werten für Kohlenstoff und Wasserstoff nach ALLEN 0,379 und nach VICTOREEN 0,398 liefert. Für ZnS wurde 21,3 gemessen bei 0,56 kX und 0,702 bei 0,155 kX; die entsprechenden Werte nach ALLEN lauten 20,9 und 0,72. Bei Anthrazen besteht der μ/ρ -Wert für 0,155 kX hauptsächlich aus Compton-Streuung, die verschiedenen Messungen an Kohlenstoff stimmen relativ

Tabelle 2. Zahlenwerte von $V_{0,56}/V_{0,155}$

Mit Berücksichtigung der kohärenten Streuung berechnet		Ohne Berücksichtigung der kohärenten Streuung berechnet		Aus der Fluoreszenz-Messung experimentell bestimmt
Eigene Messung von μ/ρ	ALLENs Messung von μ/ρ	Eigene Messung von μ/ρ	ALLENs Messung von μ/ρ	
5,14	5,08	4,66	4,37	5,32

gut überein; das Mittel ist 0,166. Alle für die Auswertung der Fluoreszenz-Messungen bei den beiden monochromatischen Röntgenstrahlungen verwendeten Zahlenwert sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Bildet man in der letzten und vorletzten Spalte der Tabelle 1 für jede Wellenlänge das Intensitätsverhältnis ZnS/Ant., so erhält man die in Fig. 1 eingezeichneten Kreise. Bei 0,155 kX wurden die ausgefüllten Kreise an die Kurve I, die leeren Kreise an die Kurve II angeglichen.

Es ist unverkennbar, daß der Meßpunkt bei 0,56 kX auf die Kurve I zu liegen kommt. In Tabelle 2 ist auch noch das aus den Allenschen

* Für 0,6 kX ist $(\mu/\rho)_{\text{Kohlenstoff}} = 0,45$ (Victoreen) und 0,43 (Allen) bzw. 0,41 nach den Berechnungen von WHITE.

μ -Werten berechnete Verhältnis $V_{0,56}/V_{0,155}$ [s. Gl. (5) und (6)] für die beiden Wellenlängen 0,56 und 0,155 kX aufgeführt. Auch hier stimmt die Berechnung I unter Verwendung von τ^* gemäß Gl. (3) besser mit dem Meßergebnis überein als bei der Benützung von τ nach Gl. (2).

Daraus folgt, daß bei der Ermittlung des Absorptionskoeffizienten aus dem gemessenen Schwächungskoeffizienten die kohärente Streuung in Abzug zu bringen ist. Der von WHITE hierfür berechnete Wert ist in vorliegendem Fall in Einklang mit dem Versuchsergebnis.

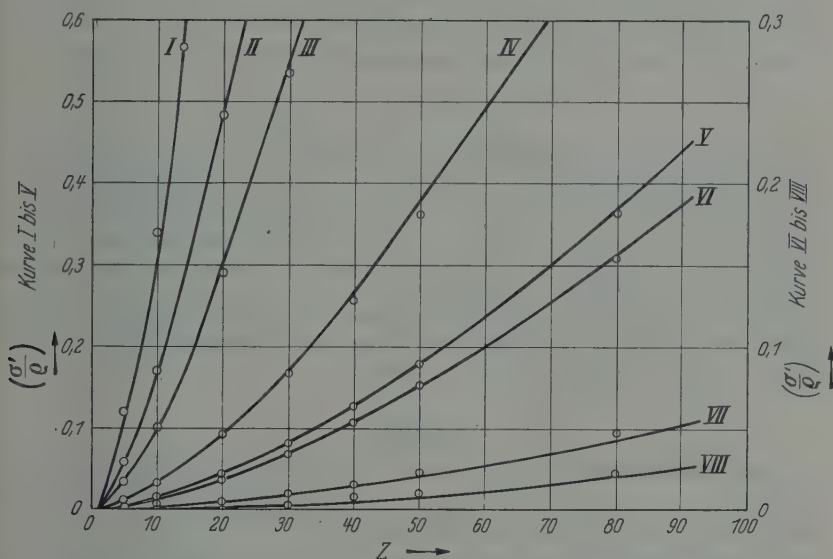


Fig. 2. Abhängigkeit des kohärenten Massen-Streukoeffizienten σ'/ρ von der Ordnungszahl Z . I 10 keV, II 15 keV, III 20 keV, IV 40 keV, V 60 keV, VI 100 keV, VII 200 keV, VIII 300 keV

Für den praktischen Gebrauch sind in Fig. 2 die von WHITE berechneten kohärenten Streukoeffizienten pro Masseneinheit σ'/ρ als Funktion der Ordnungszahl Z aufgezeichnet. Es zeigt sich, daß im ganzen Bereich σ'/ρ dargestellt werden kann durch die Näherung

$$\frac{\sigma'}{\rho} = \frac{0,54 Z^{1,5}}{E^{1,7}}, \quad (7)$$

wobei die Energie E in keV einzusetzen ist. Einige nach Gl. (7) berechnete Punkte sind als Kreise eingetragen, um einen Überblick über die erreichbare Genauigkeit zu geben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft haben wir für die Unterstützung der Arbeit zu danken.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt

Die Bedeutung von Randschichten und Polarisationsfeldern für die Elektrolumineszenz

Von

DIETRICH HAHN und F.-W. SEEMANN

Mit 7 Figuren im Text

(Eingegangen am 24. Juli 1957)

Es werden zahlreiche elektrolumineszente Leuchtstoffe bei Anregung mit rechteckförmigen Spannungsimpulsen und Gleichfeldern untersucht. Die Leuchtwellen bei der Impulsanregung zeigen eine Asymmetrie, die auf eine in Flußrichtung gepolte Sperschicht als Anregungsgebiet hindeutet. Entsprechend zeigen unsymmetrische Elektrolumineszenzzellen auch bei Gleichfeldanregung einen deutlichen Gleichrichtereffekt. Die Nebenmaxima der Leuchtwellen entstehen durch das bei Abschalten des Spannungsimpulses allein vorhandene Polarisationsfeld, welches ebenfalls durch Gleichfeldanregung in seinem zeitlichen Verlauf nachgewiesen werden kann. Die Abklingung der Elektrolumineszenz ist in den meisten Fällen hyperbolisch, lediglich ZnSMn klingt exponentiell ab.

Einführung

Die Elektrolumineszenz — d.h. die Lichtaussendung infolge einer Anregung durch elektrische Felder — kann einmal durch die Messung der Gesamtemission, zum zweiten aber auch durch die Aufnahme ihres zeitlichen Verlaufs untersucht werden. Erfolgt die Anregung durch ein Wechselfeld, so erhält man bei Anwendung der zweiten Methode die sog. Leuchtwellen, die man zugleich mit dem zeitlichen Verlauf des angelegten Feldes auf dem Oszillographenschirm sichtbar machen kann. In früheren Arbeiten [1], [2], [3] haben wir bereits einige Eigenschaften dieser Leuchtwellen untersucht und besonders auf die Möglichkeit hingewiesen, mit ihrer Hilfe Kenntnis über den Elektrolumineszenz-Mechanismus zu erlangen [3]. Wir wollen uns in der vorliegenden Arbeit wie in den vorigen auf die Untersuchung pulverförmiger Leuchtstoffe und auf stationäre Leuchtwellen beschränken, können also über die Einleitung des Elektrolumineszenz-Anregungsprozesses nichts aussagen. Dagegen lassen sich allgemeine Erkenntnisse über den Anregungsvorgang bei der Elektrolumineszenz gewinnen, der von dem bei UV- oder Kathodenstrahlanregung ja wesentlich abweicht, während der eigentliche Emissionsakt wohl bei allen Anregungsarten identisch ist. Im Gegensatz zu früher werden in der vorliegenden Arbeit rechteckförmige Spannungen und Gleichspannungen verwendet, die Aufschluß über die Rolle

der Randschichten und der Polarisation bei der Elektrolumineszenz vermitteln.

Die Leuchtwellen bei Anregung mit rechteckförmiger Spannung. Da ein wesentlicher Teil der im folgenden gewonnenen Erkenntnisse auf der Untersuchung der Leuchtwellen bei Verwendung rechteckförmiger Spannung beruht, sollen einige wichtige Bemerkungen über sie vorausgeschickt werden.

Jede Leuchtwellen — gleichgültig, ob mit sinus- oder rechteckförmiger Spannung erzeugt — besitzt drei Charakteristika: 1. Asymmetrie (verschiedene Amplitudenhöhe zweier aufeinanderfolgender Lichtblitze), 2. Nebenmaxima (sekundäre Lichtblitze pro Halbperiode) und 3. Phasenverschiebung zwischen Spannungs- und Lichtimpulsen.

Diese Charakteristika lassen sich in Anlehnung an Definitionen von DESTRIAU und IVEY [4] durch drei Maßzahlen erfassen, zu deren Veranschaulichung die Fig. 1 dienen soll. Die Asymmetrie ist definiert als Differenz der Amplituden aufeinanderfolgender Hauptlichtblitze B_1 und B'_1 , bezogen auf die mittlere Amplitude $\frac{B_1 + B'_1}{2}$, so daß $m = 2 \frac{B_1 - B'_1}{B_1 + B'_1} \leq 0$ ist. Die Nebenmaxima werden charakterisiert durch das Verhältnis d der Amplitude des Nebenmaximums zu der des Hauptmaximums,

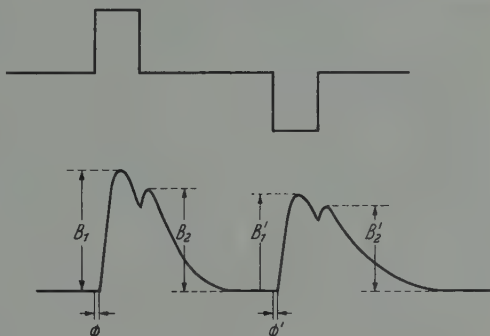


Fig. 1. Schematische Darstellung einer Leuchtwellen bei Rechteckimpulsanregung

Nebenmaxima werden charakterisiert durch das Verhältnis d der Amplitude des Nebenmaximums zu der des Hauptmaximums,

$$d = \frac{B_2}{B_1} \leq 1 \quad \text{und} \quad d' = \frac{B'_2}{B'_1} \leq 1.$$

Der Phasenwinkel Φ bzw. Φ' ist die Zeitdifferenz zwischen dem Beginn der Anklingungen des Anregimpulses und des zugehörigen Lichtblitzes. Diese letzte Definition ist bereits auf die Anregung mit rechteckförmiger Spannung zugeschnitten, die auch in Fig. 1 dargestellt ist; bei dieser Anregungsart sind Φ und Φ' ohnehin meist Null. Bei Anregung mit sinusförmiger Spannung definiert man Φ und Φ' durch die Lage der Maxima der Spannung gegenüber der der Lichtblitze.

Der Vorteil einer Verwendung von nicht sinusförmigen Spannungen für Elektrolumineszenzanregung ist von mehreren Autoren [5], [8] bereits erkannt worden. Die Bevorzugung der impuls- bzw. rechteckförmigen Spannung — im folgenden kurz „Rechteckspannung“ genannt —

für das vorliegende Problem hatte mehrere Gründe. Einmal sind die zugehörigen Leuchtwellen leichter lesbar, weil die momentane Änderung des anliegenden Feldes eindeutigeren Verhältnisse schafft als bei sinusförmiger Spannung. Wenn die Flankensteilheit genügend groß ist, wird im Augenblick des Feldanstiegs noch keine Ladungspolarisation, die stets eine gewisse Trägheit besitzt, eingetreten sein, so daß bei Impulsbeginn eine Unterscheidung von innerem und äußerem Feld unnötig ist, mit anderen Worten: bei Impulsbeginn ist das effektive Feld am elektrolumineszierenden Korn mit dem außen angelegten Feld identisch. Auch sind Strom und Spannung am Elektrolumineszenz-Kondensator bei Impulsanregung in Phase. Bei Impulsende dagegen, also bei dem hier momentanen Zerfall des äußeren Feldes, bleibt nur das durch Ladungsverschiebung im Phosphor entstandene Polarisationsfeld übrig, mit anderen Worten: bei Impulsende ist das effektive Feld am Korn mit dem Polarisationsfeld identisch. Die Rechteckimpulse ändern also das Feld im Korn momentan, die Phasendifferenz zwischen dem effektiven Feld im Korn und dem außen angelegten Feld verschwindet, und damit ist auch der Lichtimpuls mit dem äußeren Feld in Phase. Zum anderen kann man bei der Anregung mittels Rechteckspannung Impulsbreite, Impulsabstand und Impulspolarität bei Erhaltung der Flankensteilheit in definierter Weise ändern. Die Polarität ließ sich insbesondere so variieren, daß nicht nur eine pulsierende Gleichspannung beider Polungen erzeugt werden konnte — im folgenden kurz Gleichimpulse genannt — sondern auch abwechselnd negative und positive Impulse — im folgenden kurz Wechselimpulse genannt. Alle Impulse waren durch in der Länge regelbare Pausen voneinander getrennt, es wurde also keine mäanderförmige Spannung verwendet. Durch diese Variationsmöglichkeiten in der Anregung lassen sich interessante, auch quantitative Aufschlüsse gewinnen. Die Variation der Impulsfolgefrequenz und der Impulshöhe entspricht der Änderung der Frequenz und Spannung bei sinusförmiger Anregung und führt zu ähnlichen Schlußfolgerungen. Schließlich gestattet der plötzliche Feldzerfall auch die Messung der Abklingung nach der Elektrolumineszenzanregung.

Experimentelle Ergebnisse

1. *Versuchsaufbau und Allgemeines.* Der Aufbau der Elektrolumineszenzzellen entsprach völlig dem in [3] geschilderten; es wurde lediglich kein Bindemittel für die Leuchtstoffe (wie z.B. Silikonöl) verwendet, um definierte Verhältnisse zu gewährleisten. Auch die Meßanordnung (Multiplier, Oszillograph usw.) konnte unverändert gelassen werden; als Spannungsquelle wurden jedoch Rechteckimpulsgeneratoren verwendet. Von ihnen wird verlangt, daß sie eine recht große Flankensteilheit, etwa 10^{-8} s, besitzen, außerdem sollen die Impulse nach Breite, Höhe,

Abstand, Polarität und Folgefrequenz in möglichst weiten Grenzen kontinuierlich regelbar sein. Durch Verwendung zweier Typen von Impulsgeneratoren ließen sich all diese Forderungen erfüllen. Die von ihnen erzeugte Spannung betrug bei einem 40 V, bei dem anderen 100 V, während etwa 200 bis 300 V für die Untersuchungen benötigt wurden. Es wurde daher ein Impulsverstärker mit 2- bis 10facher Verstärkung entwickelt, welcher die Impulsform weitgehend unverändert ließ. Um eine genügende Breitbandigkeit zu erzielen, mußte auf jeden Übertrager verzichtet werden, zur Erreichung der erforderlichen Impulsspannung mußte eine hinreichend aussteuerbare Sendetriode (LS - 180) genügender Steilheit mit hoher Anodenspannung (einige kV) und hoch belastbarem induktionsfreiem Arbeitswiderstand verwendet werden.

Ein mit Hilfe dieser Anordnung aufgenommenes typisches Leuchtwellenbild zeigt Fig. 2a; auch in Fig. 1 ist es schematisch angegeben. Die Spannungswelle ist in ihrer Polarität wieder auf die untere (metallische) Elektrode des Leuchtkondensators bezogen [3], d.h. bei einem von der Nulllinie nach oben gerichteten (positiven) Impuls ist die untere Elektrode positiv, die obere (aus leitfähigem Glas bestehende) Elektrode negativ. Bei nach unten gerichtetem (negativem) Impuls ist es umgekehrt. Um den Oszillographen nicht zu übersteuern, wurden als Spannungswellen stets die unverstärkten Impulse gewählt, so daß etwaige Verschiedenheiten der Amplituden auf den Bildern nicht so ausgeprägt erscheinen. Die Lichtblitze der Leuchtwellen geben nur den modulierten Lichtanteil wieder, da der Gleichlichtanteil vom Wechselspannungsverstärker des Zweistrahloszillographen nicht erfaßt wurde. Das bedeutet, daß die Nulllinie der Leuchtwellen nicht mit ihrem tiefsten Punkt zusammenfällt, sondern bei genügend langsamer Abklingung des betreffenden Leuchtstoffs darunter liegt.

Es wurden Elektrolumineszenz-Leuchtstoffe verschiedener industrieller Herkunft und eigener Präparation untersucht. Wie schon in [1] für den Fall der Anregung durch sinusförmige Spannung festgestellt wurde, zeigte sich auch bei Anregung durch Rechteckspannung, daß die verschiedenen Leuchtstoffe charakteristische Leuchtwellen besitzen. Trotzdem gelten die in den folgenden Abschnitten zu besprechenden experimentellen Befunde natürlich für alle Substanzen.

2. Die Asymmetrie der Leuchtwellen. Wir wollen zunächst die Leuchtwellen bei Wechselimpuls-Anregung untersuchen, weil dies der Anregung mit sinusförmiger Spannung am nächsten kommt. Sodann wird den Wechselimpulsen eine Gleichspannung überlagert, und darauf werden Gleichimpulse verwendet. Der Einfluß einer Isolation der Elektroden wird abschließend untersucht.

Fig. 2a zeigt als erstes Ergebnis das Auftreten einer deutlichen Asymmetrie bei Wechselimpulsen, wie es analog auch bei Sinusanregung

zu bemerken war. Der zum positiven Spannungsimpuls (bezogen auf die Cu-Elektrode) gehörige Lichtblitz — im folgenden kurz positiver Lichtblitz genannt — ist kleiner als der negative Lichtblitz, obwohl der positive Spannungsimpuls hier etwas größer ist als der negative (natürlich gilt dies erst recht bei Gleichheit der Spannungsimpulse). Der hellere Lichtblitz tritt also dann auf, wenn die dem Multiplier zugekehrte (aus leitfähigem Glas bestehende) Elektrode Anode ist, d.h. wir haben es auch hier mit dem anodischen elektrodischen Sperrschichteffekt zu tun [3]. Von der Absorption des Lichtes bei Durchgang durch die Zelle können wir für die folgenden Betrachtungen, wie besondere

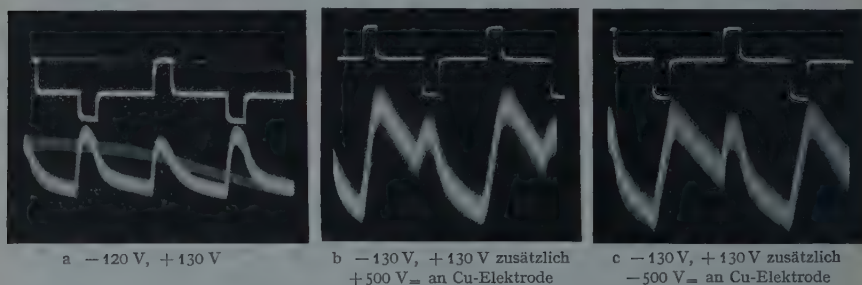


Fig. 2a—c. Asymmetrie der Leuchtwellen von ZnSMnCu und ihre Beeinflussung durch eine überlagerte Gleichspannung

Versuche gezeigt haben, absehen, weil Zellen genügend geringer Schichtdicke verwendet wurden. Die Sperrschicht an der Begrenzung Glas-elektrode/Leuchtstoff, die meist — wie sich sogleich zeigen wird — die wirksamere ist, muß in Flußrichtung gepolt sein, dann wird infolge einer zusätzlichen Emission in ihr ein hellerer Lichtblitz erzeugt. Aber auch, damit an der weniger wirksamen Sperrschicht an der Begrenzung Kupfer/Leuchtstoff (untere Elektrode) ein Lichtblitz hervorgerufen wird, muß diese in Flußrichtung gepolt sein. Die Lichterzeugung findet also stets bei Rückkehr der Elektronen in die Leuchtstoff-Randschicht — d.h. Polung in Flußrichtung — statt. Den Feldelektroneneffekt, den wir bei Sinusanregung beobachteten [3], und der sich dadurch bemerkbar machte, daß sich die Asymmetrie bei höheren Feldstärken umkehrte, konnten wir bei Rechteckspannung nicht so häufig bemerken, weil die uns zur Verfügung stehende Spannung nur maximal 250 V betrug.

Fig. 2b und c zeigen das Aussehen der Leuchtwellen, wenn der Rechteckspannung ein Gleichfeld überlagert wird. Man erkennt, daß bei Anlegen der positiven Gleichspannung an die Cu-Elektrode nur die positiven Lichtblitze wachsen, bei Umpolung dagegen die negativen. Dies bestätigt die Annahme, daß die Polung in Flußrichtung an der Sperrschicht für die Intensität des zusätzlichen Elektrodenleuchtens verantwortlich ist. Außerdem fällt bei Betrachtung der Fig. 2b und c

auf, daß die Abklingung des größeren Lichtblitzes verlangsamt wird und durch den kleineren Lichtblitz in ihrem einheitlichen Verlauf nur quasi unterbrochen wird. Bei der Deutung werden wir auf diese Besonderheit noch zurückkommen. Bei Gleichimpulsen, die gleiche Größe und Abstand voneinander haben, beobachtet man in Übereinstimmung mit den soeben skizzierten Gedankengängen keine Asymmetrie der Leuchtwellen.

Um zu beweisen, daß die wirksamere Sperrschicht tatsächlich am leitfähigen Glas entsteht, wurden nacheinander beide Elektroden mit

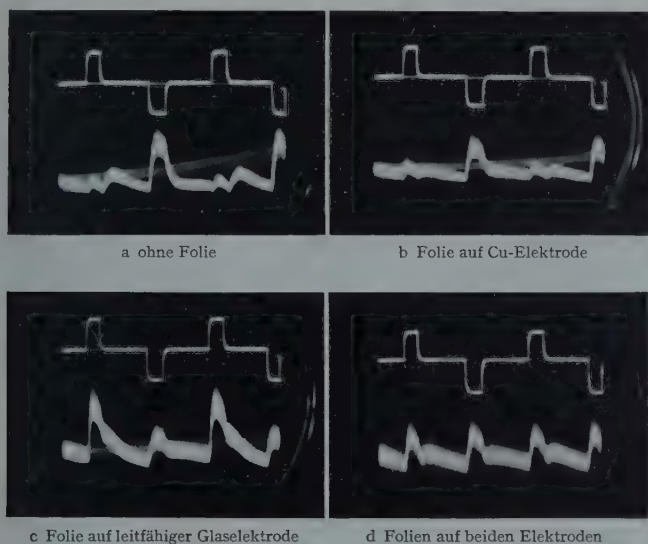


Fig. 3a—d. Beeinflussung der Leuchtwellen von ZnSCuPb durch Isolation der Elektroden

isolierenden Folien abgedeckt und der Einfluß dieser Maßnahme auf die Leuchtwellen beobachtet. Fig. 3a zeigt die Leuchtwellen bei direkter Berührung des Leuchtstoffs mit beiden Elektroden, Fig. 3b die nahezu unveränderte Leuchtwellen bei Abdeckung der Cu-Elektrode. In Fig. 3c ist die Elektrode aus leitfähigem Glas abgedeckt; man erkennt, daß sich die Asymmetrie umgekehrt hat, und die Nebenmaxima fast verschwunden sind. Die Abdeckung beider Elektroden (Fig. 3d) ändert nun nichts wesentliches mehr, abgesehen davon, daß die Leuchtwellen jetzt wegen der Gleichheit beider Elektroden völlig symmetrisch wird. Die Sperrschicht an der Elektrode aus leitfähigem Glas ist also in der Tat wirksamer, zum mindesten im vorliegenden Fall. Allerdings benutzen wir gelegentlich auch leitfähige Gläser, die — durch Glassorte oder Herstellung bedingt — nicht so eindeutige Wirkungen auf den

Leuchtstoff hervorriefen; dann waren die Asymmetrieverhältnisse umgekehrt. Auch Polieren oder Schwabbeln der Cu-Elektrode konnte diesen Einfluß haben, allerdings bildete sich sehr bald wieder eine Kupfersulfid- oder Kupferoxydschicht, während das leitfähige Glas mechanisch wie chemisch außerordentlich beständig war.

3. *Die Nebenmaxima der Leuchtwellen.* Unter einem Nebenmaximum wollen wir die zweite Spitze des doppelt gezackten Lichtblitzes verstehen, ohne Rücksicht darauf, ob diese Spitze das Hauptmaximum an Höhe überragt oder nicht, wie es z.B. in Fig. 4b, e, g und h der Fall ist. Während das Hauptmaximum während der Feldeinwirkung, also zwischen der An- und Abklingflanke des Impulses entsteht, bildet sich das Nebenmaximum erst bei oder nach Abklingung dieses Impulses aus. Es kann bei gewissen Leuchtstoffen und Versuchsbedingungen sogar vorkommen, daß die Leuchtwellen nur Nebenmaxima enthält, so daß nur zwischen den anregenden Impulsen Lichtblitze erscheinen.

Die Tendenz zur Ausbildung von Nebenmaxima ist bei Gleichimpulsen stärker als bei Wechselimpulsen, und hier wiederum sind es die positiven Gleichimpulse, nach denen die ausgeprägteren Nebenmaxima erscheinen. Die Fig. 4a—f zeigen die deutliche Zunahme der Nebenmaxima beim Übergang von Wechsel- zu Gleichspannungsanregung an verschiedenen Substanzen; wieder ist dies besonders deutlich bei positiven Gleichimpulsen (Fig. 4b). An ZnSMnCu (Fig. 4c) ist bei Wechselimpulsen gar kein Nebenmaximum zu beobachten, bei Gleichimpulsen, sogar negativen, tritt es jedoch auf und an ZnSCuAl zeigen sich dann sogar zwei Nebenmaxima (Fig. 4f). Als Beweis für die Zunahme der Nebenmaxima bei positiven Gleichimpulsen mag Fig. 4g und h dienen; deutlich ist zu erkennen, daß bei Umpolung der Gleichimpulse ins Positive die Nebenmaxima viel deutlicher werden, obgleich die Impulsamplitude erheblich verringert wurde. Umgekehrt verhalten sich übrigens die Hauptmaxima, die bei negativen Gleichimpulsen deutlicher sind. (Die Polung ist hier, wie stets, auf die untere Cu-Elektrode bezogen.)

Um die folgenden Experimente besser verstehen zu können, soll kurz skizziert werden, wie die Ausbildung der Nebenmaxima erklärt werden kann. Für das Leuchten ist das sog. innere Feld im Leuchtstoff verantwortlich, welches aus dem angelegten äußeren Feld durch Überlagerung des Polarisationsfeldes entsteht. Im Augenblick des Feldabschaltens liegt nur noch das Polarisationsfeld am Kristall, unter dessen Wirkung die durch den Anregungsvorgang abgetrennten Elektronen in der Randschicht mit Störstellen rekombinieren. Auch hier tritt das Leuchten — d.h. ausgeprägte Nebenmaxima — stets bei Polung des Polarisationsfeldes in Flußrichtung der Sperrschicht auf. Nach Abschalten positiver Gleichimpulse (positiv bezüglich der Cu-Elektrode,

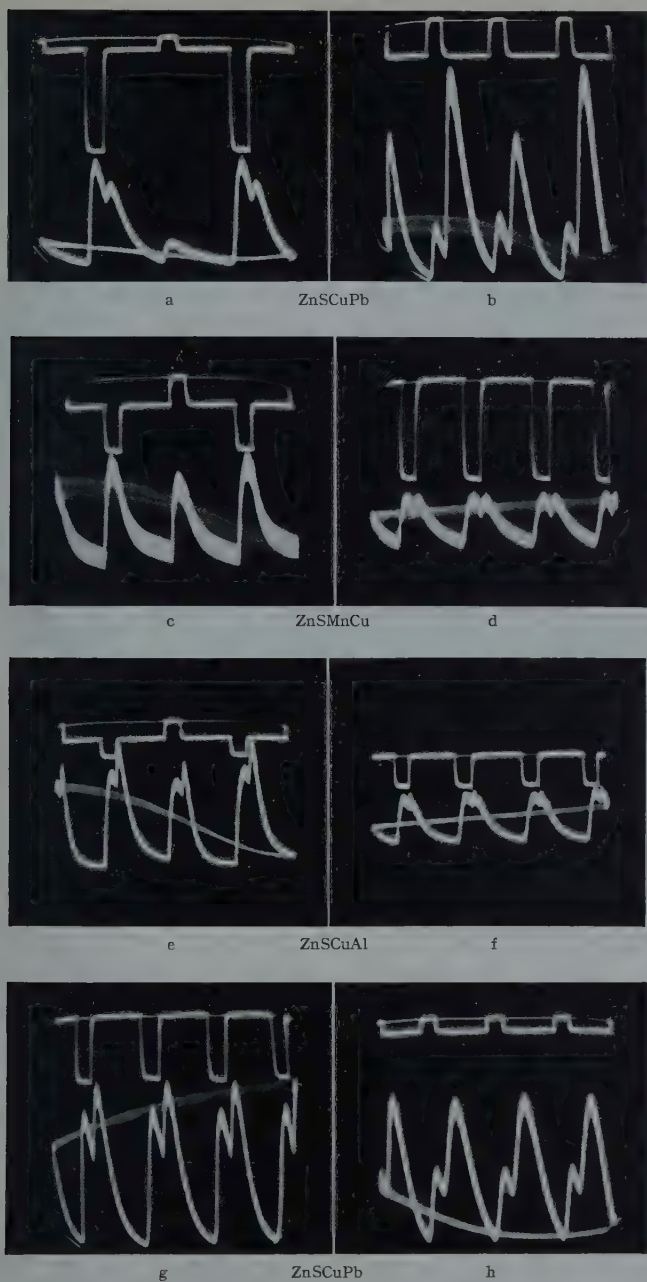


Fig. 4 a—h. Zunahme der Nebenmaxima bei Übergang von Wechsel- zu Gleichimpulsen (a—f) bzw. von negativen zu positiven Gleichimpulsen (g, h)

also negativ bezüglich der Glaselektrode), ist das Polarisationsfeld positiv bezüglich der Glaselektrode. Wenn diese, wie es oft der Fall ist, die wirksamere Sperrschicht beim Kontakt mit dem Leuchtstoff bildet, so erhalten wir bei dieser Polung starke Nebenmaxima (Fig. 4b und h). Bei umgekehrter Polung treten auch Nebenmaxima auf, die dann durch das Polarisationsfeld in der Sperrschicht an der Cu-Elektrode hervorgerufen werden.

Bei Anregung mit Wechselimpulsen erzeugt — abgesehen von einer etwaigen Asymmetrie — der größere Impuls stets den höheren Lichtblitz. Die Nebenmaxima treten immer hinter diesem höheren Licht-

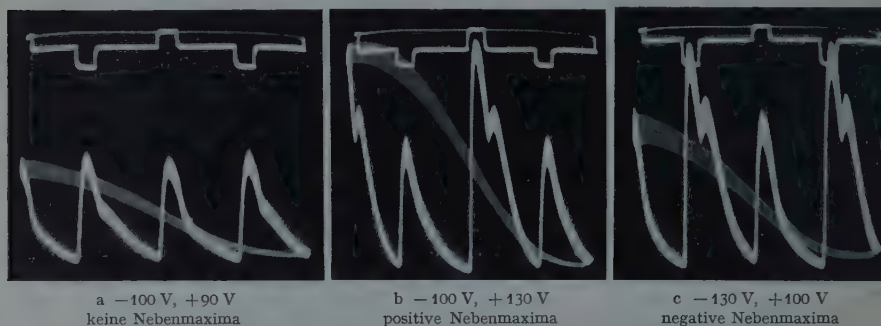


Fig. 5a—c. Erscheinen der Nebenmaxima an ZnScuPb bei verschiedenen großen Wechselimpulsen, d.h. Überlagerung von pulsierender Gleichspannung

blitz in Erscheinung, wie wir es nach den obigen Ausführungen über die Polarisierungseinwirkung auch erwarten müssen. Bei etwa gleich großen Wechselimpulsen werden nämlich alle durch einen Impuls angeregten Elektronen vom darauffolgenden Impuls zur Rekombination gebracht. Wenn jedoch ein größerer Impuls mehr Aktivatoren anregt bzw. Elektronen verschiebt, so kann das dann auch stärkere Polarisationsfeld aus diesem Vorrat ein Nebenmaximum bestreiten. Fig. 5a—c unterstreicht das Gesagte; in Fig. 5b treten Nebenmaxima nach dem stärkeren positiven Impuls, in Fig. 5c nach dem stärkeren negativen Impuls auf. Bei Wechselanregung zeigen sich also überhaupt nur Nebenmaxima, wenn eine pulsierende Gleichspannung überlagert ist, was mit dem oben Gesagten — größere Nebenmaximum-Freudigkeit bei Gleichimpulsen, Fig. 4a—f — gut übereinstimmt. Hinsichtlich der Polung des Polarisationsfeldes ist zu bemerken, daß die Asymmetrie der Nebenmaxima umgekehrt ist als die der Hauptmaxima (vgl. z. B. Fig. 4b), da das Polarisationsfeld dem äußeren Feld ja entgegengerichtet ist.

Der Einfluß der Temperatur auf die rechteckangeregten Leuchtwellen, speziell die Nebenmaxima, ist sehr übersichtlich, wenn man auf eine Einbettung der Phosphore in ein Dielektrikum verzichtet. Unter

geeigneten Vorsichtsmaßnahmen — dichteste Packung, keine zu hohe Feldstärke — ließen sich Temperaturvariationen von -140 bis $+130^{\circ}\text{C}$ durchführen. Es zeigte sich dann, daß bei genügender Temperaturerhöhung stets die Nebenmaxima verschwanden und bei Abkühlung — zuweilen etwas verzögert — wiederkehrten (Fig. 6). Dies dürfte wesentlich durch die Temperaturabhängigkeit der Polarisierung, die ja für die Entstehung der Nebenmaxima verantwortlich ist, hervorgerufen werden

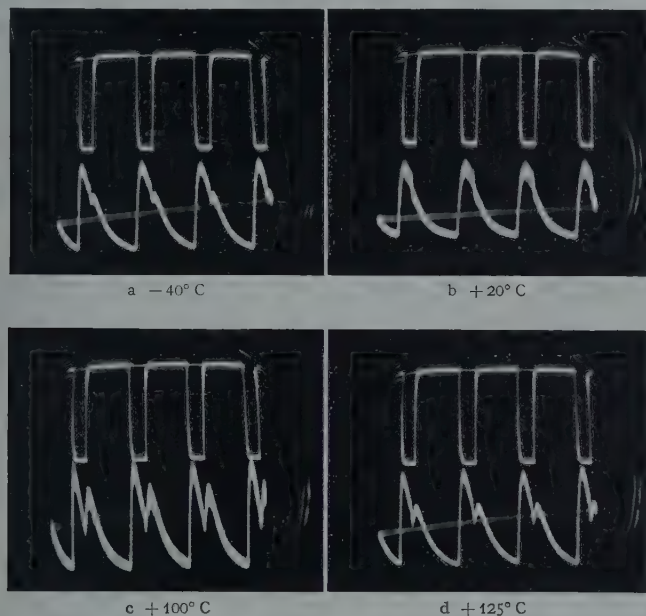


Fig. 6 a—d, Temperaturabhängigkeit der Nebenmaxima von ZnScuPb

und einen wichtigen Hinweis auf den Mechanismus der Nebenmaxima zulassen; weiter unten wird darauf noch näher eingegangen.

4. *Die Phasenlage der Leuchtwellen.* Fig. 2 bis 6 lassen erkennen, daß die Leuchtwellen mit der rechteckförmigen Spannung in Phase sind, d.h. die Phasenwinkel Φ und Φ' (Fig. 1) sind Null; dies ließ sich durch Auswertung der Oszillogramme mit einem Fehler von etwa 1% nachweisen. Schaltet man jedoch einen Ohmschen Schutzwiderstand (etwa $10\text{ k}\Omega$) in Reihe mit der Elektrolumineszenzzelle, so läßt sich, je nach dem Betrag des Widerstandes, die Leuchtwellen beliebig nach rechts verschieben, sie eilt dann also nach. Das liegt an der langsameren Aufladung des Leuchtcondensators und dem entsprechend langsameren Aufbau des inneren Feldes. Auch ohne einen solchen Widerstand werden manchmal geringfügige Phasenverschiebungen beobachtet, die auf den

endlichen Widerstand der Elektrode aus leitfähigem Glas — einige hundert Ohm — zurückgeführt werden können, der ja auch in Reihe mit dem Leuchtcondensator liegt. Die Phasenverhältnisse weichen also insgesamt sehr merklich von denen bei Anregung mit sinusförmiger Spannung ab, möglicherweise bedingt durch die Tatsache, daß Strom und Spannung bei Impulsen in Phase sind, im Gegensatz zum kapazitiven Phasenwinkel zwischen sinusförmiger Spannung und Strom.

5. *Die Abklingung der Elektrolumineszenz.* Wie schon erwähnt, gibt die plötzliche Abschaltung des Feldes bei der Rechteckanregung die

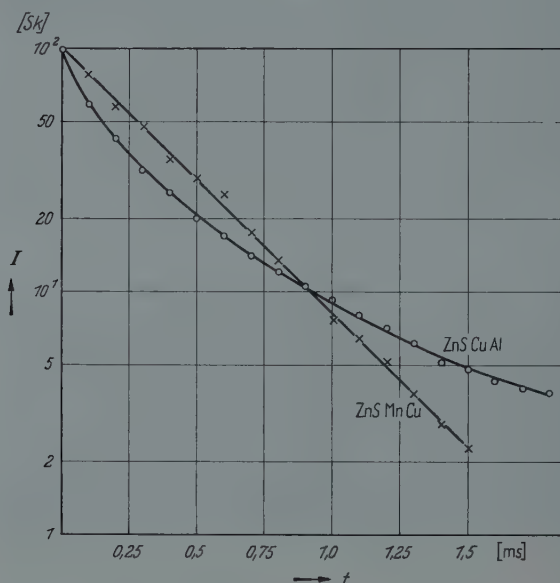


Fig. 7. Die Abklingkurve der Elektrolumineszenz (Nebenmaxima) von ZnS:CuAl und ZnS:MnCu nach einer Anregedauer von $80 \mu\text{s}$

Möglichkeit, die Abklingung von elektrolumineszenten Leuchtstoffen zu untersuchen; es handelt sich meistens um die Abklingung der Nebenmaxima, die nach dem Abschalten der Impulse entstehen. Hierbei lassen sich folgende allgemeingültige Beobachtungen machen:

a) Die Abklingung verläuft nach einem hyperbolischen Abklinggesetz, insbesondere in ihrem langen Ausläufer. Bei starker Anregung zeigen sich zu Beginn der Abklingung Abweichungen, d. h. die Abklingung gehorcht dann einem anderen hyperbolischen oder auch exponentiellen Gesetz mit geringerer Abklingdauer. Eine Ausnahme macht lediglich ein manganaktivierter ZnS-Phosphor, der exponentiell abklingt. Fig. 7 zeigt die Abklingung zweier typischer Phosphore in halblogarithmischer Darstellung.

b) Die Abklingdauer — hier willkürlich die Zeit, nach der der Phosphor auf $\frac{1}{10}$ seiner Anfangsintensität abgeklungen ist — ist bei Gleichimpulsen größer als bei Wechselimpulsen und nimmt mit zunehmender Spannung ab. Bei Gleichimpulsen beträgt sie 100 bis 1000 μ s, bei Wechselimpulsen einige zehn Mikrosekunden.

c) Mit zunehmender Temperatur wird die Abklingung der Nebenmaxima kürzer; besonders deutlich ist dies am Anfang der Abklingkurve (Fig. 6a—d). Die Abklingung der Hauptmaxima nimmt dagegen zu. Hieran ist die Wirkung der Polarisierung auf den Beginn der Abklingkurve zu erkennen (vgl. auch a).

6. *Anregung durch Gleichspannung.* Die bisher durch die Experimente mit Rechteckanregung gefundenen Ergebnisse — d.h. der Einfluß der Polarisierung und der Randschichten — wurden bei Gleichfeldanregung bestätigt. Es zeigte sich nämlich, daß sämtliche untersuchten Elektrolumineszenz-Leuchtstoffe auch bei Anlegung einer Gleichspannung (ab 150 V, je nach Leuchtstoff) an die Zelle leuchteten. Die Emission war spektral mit der bei niedrigen Wechselfeldfrequenzen identisch, allerdings um Zehnerpotenzen weniger intensiv und nicht so homogen. Mit dem Leuchten parallel ging ein Stromdurchfluß durch die Zelle, der für die Emission notwendig war, denn Isolierung einer Elektrode — z.B. durch Glimmer- oder Hostaphanfolie — brachte die Lumineszenz sehr bald zum Verschwinden; nur beim Feldein- und -ausschalten trat dann ein kurzzeitiger Lichtblitz auf. Zellen, in denen der Leuchtstoff in Silikonöl eingebettet war, leuchteten heller als dielektrikumsfreie, sie zeigten dementsprechend auch einen höheren Strom. Durch das Öl wird offenbar der Kontakt inniger, bzw. der Kontaktwiderstand geringer, ein Ergebnis, das aus der Meßtechnik (eingölte Kontakte bei Kompensatoren) bekannt ist, und auch durch andere Forschungen [6] gut bestätigt wird, so erstaunlich es bei den Isolationseigenschaften des Silikonöls auf den ersten Blick auch scheint.

Wird eine Elektrolumineszenz-Zelle an eine Gleichspannung angeschaltet, so leuchtet sie momentan hell auf (vergleichbar der Emission bei Wechselfeldanregung). Leuchten und Strom sinken aber in praktisch unmeßbar kleiner Zeit stark ab, ersteres, wie erwähnt, auf einen um Zehnerpotenzen niedrigeren Wert. Während der nächsten Stunden nehmen die Lumineszenz und der Gleichstrom ständig weiter ab, und zwar beide nach einem hyperbolischen Zeitgesetz. Beim Umpolen zeigt sich der gleiche Effekt von neuem, beim Umschalten in den ursprünglichen Zustand scheint die Zelle ermüdet. Ein echter Sättigungswert wird kaum erreicht. Dieser zeitliche Strom- und Lumineszenzverlauf deutet auf eine Polarisierung des Phosphors hin, und zwar eine sehr schnell verlaufende beim Einschaltvorgang und eine langsamere in den

folgenden Stunden, wobei sich auch Ermüdungserscheinungen bemerkbar machen können.

Ferner beobachtet man an den üblichen unsymmetrischen Elektrolumineszenz-Zellen bei Anlegen einer Gleichspannung einen deutlichen Gleichrichtereffekt. Der Gleichstrom ist um etwa 10% größer, wenn der Pluspol an der Elektrode aus leitfähigem Glas liegt, die dort anliegende Sperrschicht also in Durchlaßrichtung gepolt ist. Die Kleinheit des Effekts erklärt sich daraus, daß dann zugleich die Sperrschicht an der Cu-Elektrode in Sperrichtung gepolt ist. Das beweist aber wiederum, daß die Sperrschicht am leitfähigen Glas die wirksamere ist, wie auch bereits aus den Leuchtwellen bei Rechteckanregung geschlossen wurde. Wenn — wie auf S. 491 bemerkt — durch die Herstellung und Glas-sorte bedingt, die Sperrschicht an der Elektrode aus leitfähigem Glas einmal nicht die wirksamere war, wie die Untersuchung der Leuchtwellen zeigte, so war auch die Polung des Gleichrichtereffektes in Übereinstimmung mit der Erwartung umgekehrt.

Diskussion der Ergebnisse

Die geschilderten experimentellen Ergebnisse — sowohl die Leuchtwellen nach Rechteckanregung wie die Gleichfeldlumineszenz — haben die Bedeutung von Randschichten und Polarisationserscheinungen für die Elektrolumineszenz erwiesen. Die Randschichten sind das Gebiet, in dem bevorzugt die Anregung und Rekombination erfolgt, die Polarisation beeinflußt das zur Verfügung stehende elektrische Feld und die An- und Abklingung der Emission. Über beide Punkte soll im folgenden noch eingehender diskutiert werden.

Wir haben es mit zwei Typen von Rand- bzw. Sperrschichten zu tun: makroskopische Sperrschichten an den Elektroden und mikrokristalline an den einzelnen Kristalliten. Dieser Punkt wurde bereits früher diskutiert und experimentell nachgewiesen [3]. Die elektrodischen Sperrschichten werden durch die Berührung halbleitender Leuchtstoff/Elektrode geschaffen, sie sind die Quelle eines zusätzlichen Leuchtens und bewirken die Asymmetrie der Leuchtwellen. Die mikrokristallinen Sperrschichten entstehen an Phasengrenzen, d. h. an der Oberfläche der Leuchtstoffkristallite, wo der Leuchtstoff gut leitende Überzüge (CuS, ZnO o. ä.) berührt, die durch die Präparation entstanden sind [3], [7]. Auch hierfür wurde früher in der geringfügigen Asymmetrie bei sonst symmetrischen Zellen mit kleinster Schichtdicke und isolierten Elektroden ein experimenteller Beweis erbracht [3]. In der vorliegenden Arbeit wurden bevorzugt die elektrodischen Sperrschichten beobachtet. Wegen der allgemein niedrigeren Spannung konnte meistens nur die Asymmetrie beobachtet werden, die dem elektrodischen Sperrschichteffekt entspricht,

d.h. stärkere Emission bei in Flußrichtung gepolter Sperrschicht. Für den die umgekehrte Asymmetrie hervorrufenden Feldelektroneneffekt werden höhere Spannungen benötigt, um Elektronen zu injizieren. Bezüglich der Größe des beobachteten Gleichrichtereffekts bei Gleichfeldanregung ist zu bedenken, daß an jeder Elektrode der unsymmetrischen Zelle eine Sperrschicht entsteht, und daß beide sich in ihrer Wirkung teilweise aufheben. Die Tatsache, daß aber dennoch eine Gleichrichtwirkung auftritt, beweist deutlich die Existenz von elektrodischen Sperrschichten, wie sie auch aus der Asymmetrie der Leuchtwellen geschlossen werden kann. Das Vorzeichen des Gleichrichtereffekts stimmt bei beiden Beobachtungen überein; im allgemeinen konnte gezeigt werden, daß die Sperrschicht an der Elektrode aus leitfähigem Glas die wirksamere ist, d.h. größerer Lichtblitz und höherer Gleichstrom treten dann auf, wenn diese Elektrode Anode ist. In jedem Fall ist aber die in Flußrichtung gepolte Sperrschicht die Quelle der Emission, denn in ihr werden vorher vom Aktivator getrennte — u. U. auch in Haftstellen angelagerte — Elektronen in die Sperrschicht zurückgeweht, die dann rekombinieren. Dies gilt für die elektrodischen wie die mikrokristallinen Sperrschichten; erstere liefern ein zusätzliches Leuchten, das sich durch die Asymmetrie der Leuchtwellen bemerkbar macht. In den Grundzügen stimmt dieser Mechanismus mit dem von KLASSENS [7] und ZALM [8] skizzierten überein.

Wird einer von Wechselimpulsen erzeugten asymmetrischen Leuchtwellen ein Gleichfeld überlagert, so entsteht der hellere Lichtblitz bei der Polung, die die Durchlaßspannung der betreffenden Elektrode vergrößert (Fig. 2). Dies ist nicht von vornherein selbstverständlich, denn an der gegenüberliegenden Elektrode wird ja zum gleichen Zeitpunkt die Sperrspannung auch im selben Maße erhöht, mithin also eine stärkere Anregung ermöglicht bzw. das Anregungsgebiet vergrößert. An der Sperrschicht mit der größeren Durchlaßspannung wird andererseits in der nächsten Halbperiode die Sperrspannung und damit die Anregung sogar verringert. Der beobachtete Befund läßt daher einmal den Schluß zu, daß die Oberflächenterme, die schon bei geringer Sperrschichtdicke in Aktion treten, für die Rekombination entscheidender sind als die tiefergelegenen Aktivatoren; deshalb hat die Verbreiterung oder Verringerung der Sperrschicht keine Wirkung. Zum anderen entsteht die Frage, was bei der Vergrößerung der Flußspannung gegenüber der Sperrspannung den helleren Lichtblitz eigentlich hervorruft, da im stationären Zustand sicherlich nicht mehr Elektronen rekombinieren können als vorher angeregt wurden. Hier kann zur Deutung an eine Löcherinjektion in die Sperrschicht gedacht werden, die weitere Aktivatoren anregt, welche mit den hineingewehten Elektronen unter Lichtaussendung rekombinieren. Auch ist es möglich, daß die Elektronen bei der erhöhten

Flußspannung schneller und mit weniger strahlungslosen Übergängen rekombinieren.

Der Fig. 2 entnimmt man weiter, daß durch die Anlegung von $+500\text{ V}$ Gleichspannung, z.B. an die Cu-Elektrode (Fig. 2b) der dazugehörige positive Lichtblitz in seiner Abklingung verlangsamt wird. Dies liegt daran, daß auch dann, wenn die Impulsspannung Null ist, das starke Gleichfeld in Flußrichtung an der kupferseitigen Sperrschicht liegt. Der folgende negative Spannungsimpuls ruft einen vergleichbar kleinen Lichtblitz der umgekehrt gepolten Sperrschichten hervor, welcher schnell abklingt, weil nach dem Abschalten des Impulses sich der fortwährend anliegenden Gleichspannung jetzt auch noch eine gleichgepolte Polarisationsspannung überlagert. Dominierend auch noch für die nächste Pause ist weiterhin das Gleichfeld in Flußrichtung an der Sperrschicht der Cu-Elektrode, deshalb ist die weitere Abklingung die direkte Fortsetzung derjenigen vor dem negativen Lichtblitz. In Fig. 2c sind die Verhältnisse ähnlich, nur jetzt auf die Sperrschicht an der Elektrode aus leitfähigem Glas bezogen. Der Effekt zeigt sich auch bei anderen Phosphoren.

Polarisationserscheinungen spielen insofern eine Rolle, als jede Anlegung eines elektrischen Feldes zu einer Ladungsbewegung und damit der Ausbildung einer Polarisation führt. Dies gilt natürlich ganz besonders für das Anregungsgebiet, d.h. die Sperrschichten an den Elektroden und an den Kristalliten; wie schon erwähnt sind die bewegten Ladungen die angeregten Elektronen, die zum Teil in Haftstellen eingefangen werden können. In diesem Sinne werden durch die Feldanregung Dipole gebildet, d.h. wir haben eine dielektrische Polarisation vor uns. Andererseits kann man annehmen, daß bei den Leuchtstoffen von vornherein eine entgegengesetzte Ladungsverteilung auf Aktivatoren und Haftstellen, also dauerhaftere Dipole vorhanden sind, so daß auch eine Orientierungspolarisation auftritt, die sich insbesondere am Temperatureinfluß bemerkbar machen kann.

Das für die Lichtemission verantwortliche innere Feld am Kristallit setzt sich zusammen aus dem angelegten elektrischen äußeren Feld und dem Polarisationsfeld, welches entgegengesetzt gerichtet ist. Beim Abschalten des äußeren Feldes ist nur noch das Polarisationsfeld vorhanden, welches dann Anlaß zur Emission der Nebenmaxima gibt. Für sinusförmige Spannung ist diese Wirkung der Polarisation von MATOSSI [9] und HAAKE [10] gleichfalls festgestellt worden; letzterer hat insbesondere auf die Rolle von Haftstellen bei den Polarisationserscheinungen aufmerksam gemacht. Wir fanden, daß sich alle Effekte an Leuchtwellen bei Rechteckanregung sauberer erhalten lassen, worauf oben bereits hingewiesen wurde. Insbesondere ist die Zuordnung der einzelnen Lichtblitze zu den Spannungsimpulsen hier ganz eindeutig, weil keine

Phasenverschiebungen auftreten. Hierfür scheinen uns die Strom-Spannungsverhältnisse bei Rechteckimpulsen hauptsächlich verantwortlich zu sein. Während bei sinusförmiger Spannung der Strom bekanntlich um 90° voreilt — also immer fließt, wenn die Spannung sich ändert — treten bei rechteckförmiger Spannung nur nadelförmige Stromstöße während der Spannungsflanken auf, d. h. der Strom ist mit dem Spannungsbeginn in Phase. Das innere Feld, welches seinerseits mit den Lichtblitzen in Phase ist, wird nun sicherlich von der äußeren Spannung, aber auch vom Strom beeinflusst. Deshalb eilen die Maxima der Leuchtwellen bei Sinusanregung den Spannungsextrema voraus, bis bei höheren Frequenzen die endliche Abklingung der Leuchtstoffe die Gleichphasigkeit oder sogar Nacheilung der Leuchtwellen verursacht. Bei Rechteckanregung sind die Verhältnisse wegen der Gleichphasigkeit zwischen Strom und Spannung von vornherein übersichtlicher. Dies gilt auch z. B. von dem Temperatureinfluß auf die Leuchtwellen. Bei Rechteckanregung hatten wir gesehen (Fig. 6), daß bei Temperaturerhöhung die Nebenmaxima aller Leuchtstoffe verschwanden. Dies ist durch den Einfluß der Temperaturerhöhung auf die Polarisierung, die ja die Ursache für die Entstehung der Nebenmaxima ist, zurückzuführen; der Befund könnte also darauf hindeuten, daß eine Orientierungspolarisation vorliegt. Aber auch auf eine etwa vorhandene dielektrische Polarisierung könnte die Temperatur einen ähnlichen Einfluß dadurch ausüben, daß die Haftstellen ausgeleert, die Dipole also zerstört werden. Bei Sinusanregung waren die Verhältnisse bedeutend unübersichtlicher [2], auch änderten die Nebenmaxima u. U. ihre Lage auf der Leuchtwellen, eine Erscheinung, die mit Polarisierungseffekten allein schwer zu erklären ist.

Wir wollen jetzt noch einige Einzelbeobachtungen an den durch Polarisierung erzeugten Nebenmaxima deuten, z. B. die Tatsache, daß Gleichimpulse stärkere Nebenmaxima hervorrufen als Wechselimpulse (Fig. 4). Dies hat seinen Grund darin, daß durch Gleichimpulse stets nur in der einen Richtung eine Anregung in den Sperrschichten erfolgt, d. h. mit der Zeit werden auch Aktivatoren geringerer Anregungswahrscheinlichkeit dissoziiert bzw. polarisiert. Das führt zu einer Aufschaukelung des Polarisierungsfeldes, welches dann, nach Abschalten der Impulse, einen starken Lichtblitz — eben das Nebenmaximum — hervorruft. Wechselimpulse lassen infolge der Umpolung und der damit verbundenen „Umpolarisierung“ das Polarisierungsfeld nicht auf so hohe Werte anwachsen. Wechselimpulse verschiedener Höhe dagegen geben auch Anlaß zur Ausbildung von Nebenmaxima (Fig. 5), man kann sie in Übereinstimmung mit dem soeben Gesagten als Wechselimpulse mit überlagerter pulsierender Gleichspannung auffassen. Die Polung der Gleichimpulse spielt außerdem auch eine Rolle, und das hängt — wie oben bereits erwähnt — mit der Polung der wirksamen Sperrschicht

in Flußrichtung in bezug auf das Polarisationsfeld zusammen. Die erwähnte Polarisationsaufschaukelung bzw. stärkere Dissoziation der Aktivatoren macht sich aber auch durch eine nach Gleich- und Wechselimpulsen verschieden lange Abklingung bemerkbar. Wir hatten ja gesehen, daß nach ersteren eine etwa zehnmal längere Abklingung auftrat. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die größere räumliche Trennung der Elektronen und Aktivatoren nach Gleichimpulsanregung eine langsamere Rekombination zur Folge hat, obgleich das Polarisationsfeld stärker ist. Die im allgemeinen hyperbolische Abklingung spricht für den Vorgang der Rekombination bei der Lichtaussendung, lediglich der manganaktivierte Leuchtstoff emittiert seine charakteristische Lumineszenz. Die Tatsache, daß die Lumineszenzabklingung verhältnismäßig wenig durch Polarisationswirkung verfälscht wird — vor allem der exponentielle Abfall des ZnSMnCu — spricht dafür, daß das Polarisationsfeld sich in sehr kurzer Zeit aufbaut. Es beeinflußt wohl nur den Anfang der Abklingkurve, wie aus dem unterschiedlichen Temperatureinfluß auf die Abklingung bei den Haupt- und Nebenmaxima geschlossen werden kann. Die Polarisation wird ja in jedem Fall durch die Temperaturerhöhung gestört, das Polarisationsfeld zerfällt dann schneller, daher die beschleunigende Wirkung auf die anfängliche Abklingung der Nebenmaxima. Bei den Hauptmaxima bleibt dagegen das innere Feld länger ungeschwächt durch die sich langsamer aufbauende Polarisation bei höherer Temperatur, die Abklingung der Hauptmaxima wird also etwas verzögert. Der schnelle Aufbau des Polarisationsfeldes muß auch aus der Tatsache geschlossen werden, daß es bereits nach einer Impulsdauer von $10\ \mu\text{s}$ zur Verfügung steht, wie die dann auftretenden Nebenmaxima beweisen.

Außer den Nebenmaxima sind auch die Vorgänge bei der Gleichfeldanregung ein Beweis für Polarisationsvorgänge. Der kurzzeitige Lichtblitz beim Einschalten eines Gleichfeldes deutet auf eine schnell verlaufende Polarisationswirkung, denn das nach dem Aufleuchtlichtblitz verbleibende Leuchten ist außerordentlich viel schwächer. Diese Lumineszenz und der Stromdurchgang sinken ständig weiter ab, bleiben jedoch stundenlang nachweisbar. Ob hier eine langdauernde weitere Polarisationswirkung vorliegt oder eine Ermüdung ist schwer zu entscheiden; möglicherweise ist die Ermüdung selbst lediglich eine Polarisationserscheinung. Durch den anhaltenden Stromfluß, der mit der Lumineszenz parallel hyperbolisch abklingt, wird die vollständige Polarisation jedenfalls verhindert. Außerdem kann durch den Stromfluß auch eine anregungsfördernde Ladungsträgerinjektion bewirkt werden und dadurch eine gewisse Abweichung vom Anregungsmechanismus bei Wechselfeldern zustandekommen. An einer Zelle mit isolierten Elektroden tritt dagegen sofort vollständige Polarisation auf und führt zur

Aufhebung bzw. zur Einstellung eines konstanten Endwertes des inneren Feldes. Eine Lichtemission ist dann natürlich wegen der Gültigkeit des Energiesatzes nicht mehr möglich.

Die Arbeit wurde wesentlich durch Mittel des ERP-Sondervermögens unterstützt, wofür an dieser Stelle aufrichtig gedankt sei.

Literatur

- [1] GOBRECHT, H., D. HAHN u. F.-W. SEEMANN: Z. Physik **140**, 432 (1955). — [2] HAHN, D., u. F.-W. SEEMANN: Z. Naturforsch. **10a**, 586 (1955). — [3] HAHN, D., u. F.-W. SEEMANN: Z. Physik **146**, 644 (1956). — [4] DESTRIAU, G., and H. F. IVEY: Proc. Inst. Radio Engrs. **43**, 1911 (1955). — [5] NUDELMAN, S., and F. MATOSSI: J. Electrochem. Soc. **101**, 546 (1954). — [6] WILSON, R. W.: Proc. Phys. Soc. Lond. B **68**, 625 (1955). — [7] KLASENS, H. A.: Intern. Koll. über Halbleiter und Phosphore, Garmisch 1956. — [8] ZALM, P.: Phil. Res. Rep. **11**, 353 (1956). — [9] MATOSSI, F.: Phys. Rev. **98**, 434 (1955). — [10] HAAKE, C. H.: J. Appl. Phys. **28**, 117 (1957).
-

Aus dem II. Physikalischen Institut der Technischen Universität Berlin

Kathodo-Elektro-Lumineszenzerscheinungen bei Zinksulfid-Phosphoren

Von

H. GOBRECHT, H.-E. GÜMLICH, H. NELKOWSKI und D. LANGER

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 23. Juli 1957)

Pulverförmige Zinksulfid-Phosphore werden Kathodenstrahlen und gleichzeitig elektrischen Wechselfeldern ausgesetzt. Ihre Lichtemission wird untersucht.

Beim gut elektrolumineszierenden ZnS ($1 \cdot 10^{-4}$ Cu, $0,8 \cdot 10^{-4}$ Al) überlagern sich in erster Näherung Feld- und Kathodenstrahlanregung; insbesondere wird der „Schwellenwert“ der Elektrolumineszenz nicht verändert. Die beobachtete Strahlungsstärke ist jedoch etwas schwächer als die Summe der bei getrennter Elektronen- und Feldanregung gemessenen. Diese relative Intensitätsschwächung nimmt mit der Feldstärke und der Feldfrequenz zu und mit wachsender Elektronenanregung ab.

Beim nicht elektrolumineszierenden ZnS ($1 \cdot 10^{-4}$ Mn) dagegen gibt es sowohl Schwächung als auch Verstärkung. Die blaue Emissionsbande wird bei Überlagerung beider Anregungsarten geschwächt. Die rote Emissionsbande wird verstärkt. Der Verstärkungsfaktor ist der elektrischen Feldstärke proportional.

I. Einleitung

Der Einfluß elektrischer Gleich- und Wechselfelder auf Photo-lumineszenzerscheinungen ist seit langem bekannt und vielfach untersucht worden¹. Besonderes Interesse haben diese Erscheinungen durch den von DESTRIAU u. Mitarb.^{2,3,4} entdeckten Feldverstärkungseffekt gewonnen. DESTRIAU u. a. fanden, daß die Lichtemission von pulverförmigen, Mn-aktivierten ZnS-Phosphoren, die durch Röntgenstrahlen oder hinreichend kurzwelliges, ultraviolettes Licht angeregt werden, durch ein zusätzliches elektrisches Wechselfeld verstärkt wird^{5,6,7,8}. Dieser

¹ DESTRIAU, G., u. H.F. IVEY: Proc. Inst. Radio Engrs. **43**, 1911 (1955).

² DESTRIAU, G., u. M. DESTRIAU: Meeting of the Electrochemical Society, Chicago, 2.—6. Mai 1954.

³ DESTRIAU, G., J. MATTLER, M. DESTRIAU u. H.-E. GÜMLICH: J. Electrochem. Soc. **102**, 682 (1955).

⁴ GÜMLICH, H.-E.: J. Phys. Radium **17**, 117 (1956).

⁵ GOBRECHT, H., u. H.-E. GÜMLICH: J. Phys. Radium **17**, 754 (1956).

⁶ DESTRIAU, G.: J. Phys. Radium **17**, 734 (1956).

⁷ DESTRIAU, G.: Meeting of the Electrochemical Society, Washington, 12. bis 16. Mai 1957.

⁸ MATTLER, J.: Meeting of the Electrochemical Society, Washington, 12. bis 16. Mai 1957.

Effekt, der inzwischen auch bei ZnS-Aufdampfschichten gefunden wurde, ist bisher nur bei Mn-aktivierten ZnS- und ZnCdS-Phosphoren beobachtet worden,^{9,10}. Die Verstärkung ist dabei auf die rote Bande beschränkt, während die Emission im blauen Spektralgebiet durch das Feld geschwächt wird. Über den Feldeinfluß bei Anregung durch Kathodenstrahlen ist hingegen bisher noch nichts veröffentlicht worden¹¹.

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß sinusförmiger Wechselfelder auf die Lichtemission von zwei verschiedenartigen, pulverförmigen ZnS-Phosphoren, die durch Kathodenstrahlen angeregt werden, untersucht. Es handelt sich dabei um

1. einen gut elektrolumineszierenden Leuchtstoff, der keinen Verstärkungseffekt zeigt: ZnS ($1 \cdot 10^{-4}$ Cu, $0,8 \cdot 10^{-4}$ Al),
2. einen Leuchtstoff, der nicht elektrolumineszierend ist, aber einen ausgeprägten Verstärkungseffekt aufweist: ZnS ($1 \cdot 10^{-4}$ Mn).

II. Experimentelles

Der zu untersuchende Leuchtstoff befindet sich in einem elektrischen Kondensator (Leuchtzelle), wie er bei Elektrolumineszenzuntersuchungen üblich ist. Auf einer Glasplatte mit leitender Oberfläche befindet sich eine etwa 20μ starke Isolierfolie, darüber eine etwa 40μ dicke Schicht des Leuchtstoffpulvers, eingebettet in Araldit und darauf liegt eine $0,04 \mu$ dicke Aluminiumfolie. Diese Zelle befindet sich in einem Kathodenstrahlrohr. Die Elektronen erregen den Leuchtstoff, indem sie durch die geerdete, auf Anodenpotential befindliche Al-Folie hindurchfliegen. Die Beschleunigungsspannung wird von einem stabilisierten AEG-Zeiss Hochfrequenzhochspannungsgerät (5 bis 60 kV) geliefert. Das zusätzliche Wechselfeld (50 bis 20000 Hz, 0 bis 600 V) eines Schwebungssummers liegt zwischen der Al-Folie und der leitenden Glasoberfläche des Leuchtcondensators. Durch diese letztere Elektrode wird die Lichtemission beobachtet und mit einer Photozelle mit Sekundärelektronenvervielfachung (Photomultiplier der GEC, Typ 931) gemessen. Der Strom wird durch ein Lichtmarken-Galvanometer angezeigt. Die zum Teil sehr kleinen Effekte werden von einem zweiten, in Serie geschalteten Galvanometer mit stark unterdrücktem Nullpunkt gemessen. Die spektrale Verteilung der Emission kann mit Hilfe von Interferenz-Linienfiltern bestimmt werden.

⁹ CUSANO, D.A., u. F.E. WILLIAMS: J. Phys. Radium **17**, 742 (1956).

¹⁰ Kürzlich wurde auch über einen Verstärkungseffekt an ZnS(P, Cl) und ZnS(As, Cl) berichtet: CUSANO, D.A.: Phys. Rev. **106**, 604 (1957).

¹¹ Während der Niederschrift dieser Arbeit erhielten wir Nachricht von bisher nicht veröffentlichten Untersuchungen über den Feldverstärkungseffekt bei Kathodenstrahlanregung durch PH.M. JAFFE (Meeting of the Electrochemical Society, Washington, 12.—16. Mai 1957).

III. Messungen und Ergebnisse

Alle Messungen wurden derart durchgeführt, daß eine bestimmte Kathodenstrahlanregung eingestellt wurde und dann die Spannung am Leuchtcondensator bei einer festen Frequenz variiert wurde. Auf die Angabe der Feldstärke wird hier verzichtet, da die an den einzelnen Kristalliten wirksame Feldstärke nur ungenau berechenbar ist; auf jeden Fall steigt die Feldstärke mit der Zellenspannung.

a) $ZnS (1 \cdot 10^{-4} Cu, 0,8 \cdot 10^{-4} Al)$. Vorversuche zeigten, daß die im folgenden beschriebenen Effekte nur von der Strahlungsstärke der Kathodolumineszenz abhängen, gleichgültig, ob diese durch hohe Beschleunigungsspannung und geringe Stromstärke des Elektronenstrahls oder umgekehrt, erreicht wurde. Die Elektrolumineszenz (Feldanregung) ohne gleichzeitige Elektronenanregung zeigt die bekannte Frequenz- und Feldstärkeabhängigkeit, insbesondere den exponentiellen Intensitätsanstieg mit der Feldstärke. Daran ändert sich nichts Grundsätzliches, wenn die Messungen bei gleichzeitiger Elektronenanregung durchgeführt werden. Insbesondere verschiebt sich der durch die Empfindlichkeit der Meßanordnung gegebene „Schwellenwert“ (das ist die Zellenspannung, bei der die Elektrolumineszenz meßbar wird), nicht merklich. Die Gesamtstrahlungsstärke I_{K+F} ist jedoch (schon bei Spannungen, die weit unter dem Schwellenwert der Elektrolumineszenz liegen) kleiner, als die Summe der reinen Kathodolumineszenz I_K (Zellenspannung = 0) und der reinen Elektrolumineszenz I_F (Kathodanregung = 0). Das zeigt Fig. 1, in der für verschieden starke Kathodenstrahlanregungen die Änderung der Strahlungsstärke in Abhängigkeit von der Zellenspannung aufgetragen ist. Diese Kurven legen die Vermutung nahe, daß Elektronen- und Feldanregung sich überlagern, das Wechselfeld aber eine teilweise Auslöschung der Kathodolumineszenz bewirkt. Eine gegenseitige Beeinflussung der beiden Anregungsarten sollte zu ganz anderen Abhängigkeiten von der Zellenspannung und der Elektronenanregung führen. In der Fig. 2 wird die relative Feldauslöschung $\Delta I_{K\text{rel.}} = [I_{K+F} - (I_K + I_F)]/I_K$ über der Zellenspannung aufgetragen. Sie steigt mit der Zellenspannung und nimmt mit zunehmender Elektronenanregung ab. Für andere Feldfrequenzen — die Messungen der Fig. 1 und 2 wurden bei 1 kHz durchgeführt — erhält man ganz ähnliche Ergebnisse. Da die Feldauslöschung bei Zellenspannungen von 50 bis 200 V praktisch linear mit der Spannung wächst, wird in Fig. 3 für verschiedene Feldfrequenzen die mittlere Feldauslöschung über der Strahlungsstärke der Kathodolumineszenz aufgetragen. Man erkennt, daß die Auslöschung mit steigender Feldfrequenz zunimmt.

Die relative Feldauslöschung zeigt also folgende Abhängigkeiten: Sie wächst etwa linear mit der Feldstärke; sie wächst schwächer als

linear mit der Feldfrequenz und nimmt mit zunehmender Kathodenanregung langsam ab.

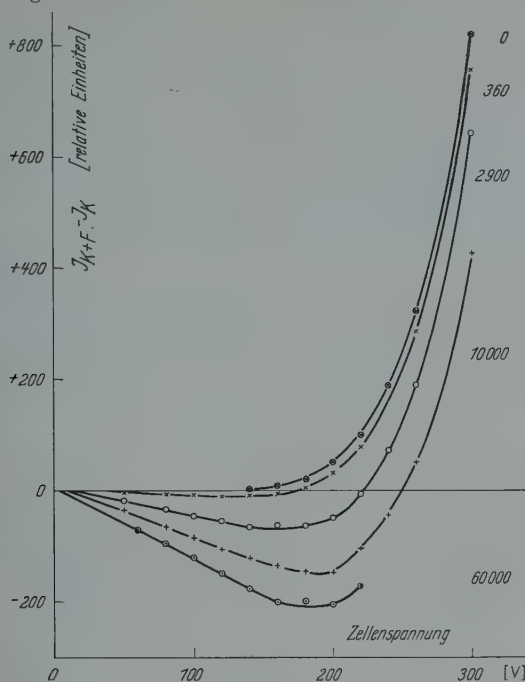


Fig. 1. Die Änderung der Strahlungsstärke ($I_{K+F} - I_F$) in Abhängigkeit von der Zellenspannung (Parameter: Elektronenstrahlanregung in relativen Einheiten)

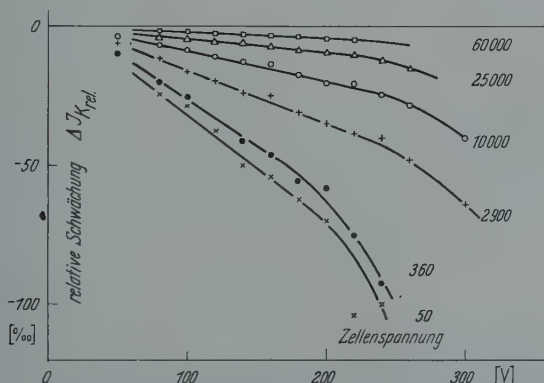


Fig. 2. Relative Intensitätsschwächung in Abhängigkeit von der Zellenspannung. (Parameter: Elektronenstrahlanregung in relativen Einheiten)

Um die Vermutung zu bekräftigen, daß es sich bei diesen Erscheinungen zumindest überwiegend um eine Felddauslöschung der

Kathodolumineszenz handelt, ist es sinnvoll, die Messungen an einem nicht elektrolumineszierenden Leuchtstoff zu wiederholen.

b) $\text{ZnS} (1 \cdot 10^{-4} \text{ Mn})$. Dieser Leuchtstoff, der durch elektrische Wechselfelder nicht angeregt wird, emittiert bei Elektronenanregung im wesentlichen eine blaue und eine rote Bande, die durch Interferenzfilter (480 und 635 m μ) getrennt wurden. Bei Vorversuchen zeigte sich, daß das Intensitätsverhältnis der beiden Banden sehr stark von der Stromstärke i_K und von der Beschleunigungsspannung U_k der anregenden Elektronen abhängt. Mit zunehmender Spannung U_k steigt zwar immer

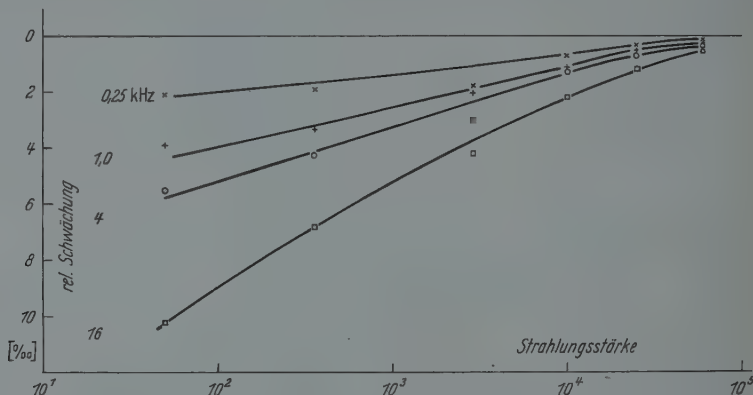


Fig. 3. Die mittlere relative Feldschwächung in Abhängigkeit von der Strahlungsstärke der Kathodolumineszenz. (Parameter: Feldfrequenz)

der Anteil des blauen Lichtes, aber die Änderung der Emissionsverteilung ist um so ausgeprägter, je größer die Stromstärke i_K ist. Fig. 4 zeigt das Intensitätsverhältnis der beiden Banden in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung U_k für zwei verschiedene Werte von i_K . Die folgenden Messungen wurden bei konstantem Elektronenstrom durchgeführt, und die Elektronenanregung wurde durch Variation der Beschleunigungsspannung eingestellt. In Fig. 5 ist der Einfluß der Zellen-spannung auf die Lichtemission bei verschieden starken Elektronenanregungen dargestellt. Er wirkt sich auf die beiden Banden völlig unterschiedlich aus. Im blauen Spektralgebiet wird eine Feldauslöschung gefunden, die eine ganz ähnliche Abhängigkeit von der Feldstärke und von der Elektronenanregung aufweist, wie beim $\text{ZnS}(\text{Cu}, \text{Al})$. Bei der roten Bande hingegen bewirkt das Feld eine Verstärkung. Der Verstärkungsfaktor $q = I_{K+F}/I_K$ wächst im untersuchten Bereich linear mit der Feldstärke und nimmt mit zunehmender Elektronenanregung etwas zu.

Dieses Ergebnis ist dem sehr ähnlich, das bei Elektro-Photolumineszenz-Untersuchungen gefunden wurde. Auch bei Anregung mit Röntgen-

strahlen bzw. mit hinreichend kurzwelligem, ultraviolettem Licht bewirkt das Feld bei diesem Leuchtstoff eine Auslöschung der blauen Bande und

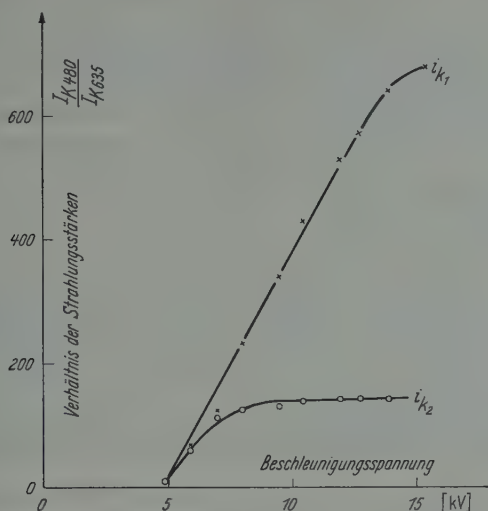


Fig. 4. Das Verhältnis der Strahlungsstärken der blauen und der roten Emissionsbande in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung der anregenden Elektronen, die spektrale Empfindlichkeit des Photomultipliers wurde nicht berücksichtigt. (Parameter: Elektronenstromstärke)

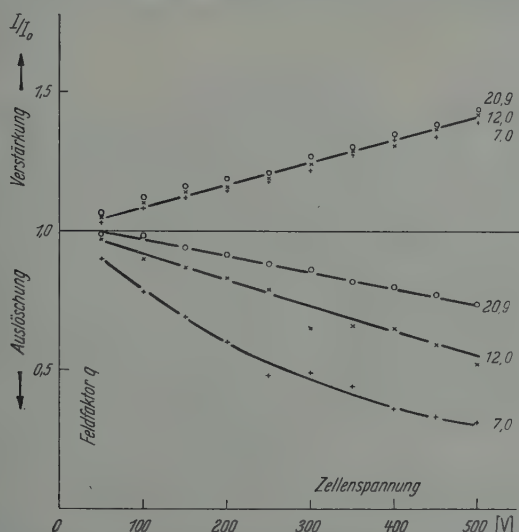


Fig. 5. Relative Verstärkung der roten Bande und relative Auslöschung der blauen Bande in Abhängigkeit von der Zellenspannung. (Parameter: Beschleunigungsspannung der anregenden Elektronen in kV)

eine Verstärkung der Emission im roten Spektralgebiet (vgl. Fußnote 3, 5 und 6) auf S. 504).

IV. Zusammenfassung der Ergebnisse

1. In erster Näherung überlagern sich Elektronen- und Feldanregung. Das ist nicht unerwartet, wenn man sich der Ansicht von PIPER-WILLIAMS und ZALM-DIEMER-KLASENS anschließt, daß die Elektronenanregung im ganzen Volumen, die Feldanregung aber nur in kleinen Randgebieten der Kristallite erfolgt.

2. Das Vorhandensein von Elektronen im Leitungsband infolge der Elektronenanregung hat keinen meßbaren Einfluß auf den „Schwellenwert“ der Elektrolumineszenz.

3. Die Meßergebnisse zeigen eine Feldauslöschung, die schon bei sehr geringen Feldstärken bemerkbar ist. Das ganz ähnliche Verhalten bei der blauen Emission des nicht elektrolumineszierenden $\text{ZnS}(\text{Mn})$ deutet darauf hin, daß es sich dabei nicht oder zumindest nicht überwiegend um eine gegenseitige Beeinflussung von Kathodo- und Elektrolumineszenz handelt.

4. Im roten Emissionsgebiet des $\text{ZnS}(\text{Mn})$ wird eine Verstärkung beobachtet, die in erster Näherung proportional der Zellenspannung ist.

Aus dem II. Physikalischen Institut der Technischen Universität Berlin

Über die Halbleitereigenschaften von synthetischen Herzenbergit-(SnS-)Kristallen

Von

H. GOBRECHT und A. BARTSCHAT

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 23. Juli 1957)

Zinnsulfid-(SnS-)Einkristalle wurden aus der Dampfphase gezüchtet. Röntgenstrukturaufnahmen zur Bestimmung der Gitterkonstanten dieser Einkristalle wurden durchgeführt. Ferner wurde der Bandabstand dieses Halbleiters durch Bestimmung des Absorptionsverlaufs an Einkristallen, dünnen Aufdampfschichten und pulverförmigem Material bestimmt. Auch wurde die optische Anisotropie der Absorption bei Durchstrahlung in c -Richtung des Kristalls festgestellt und ausgemessen.

Außer diesen optischen Untersuchungen wurden Gleichrichterwirkung an Einkristallen festgestellt und die lichtelektrische Empfindlichkeit von Aufdampfschichten bestimmt.

Die Beobachtung von irreversiblen Vorgängen an SnS-Aufdampfschichten zeigt den großen Einfluß des Sauerstoffes, wie er bei vielen Sulfiden bekannt ist.

1. Einleitung

Bleisulfid (PbS) ist der bekannteste Vertreter einer Gruppe infraroter Photoleiter, die nicht nur wegen ihrer technischen Bedeutung von Interesse sind. Die umfangreichen Untersuchungen, die in den letzten Jahrzehnten an dieser Substanz ausgeführt worden sind, haben das Verständnis für die lichtelektrischen Vorgänge weiter vertieft.

Wir haben uns einem Verwandten des PbS, dem SnS, zugewandt und berichten im folgenden über seine optischen und elektrischen Eigenschaften. Hierbei wird einerseits eine weitgehende Analogie zum PbS ersichtlich, die sich auf die allgemeinen Halbleitereigenschaften erstreckt, andererseits zeigen sich prinzipielle Unterschiede gegenüber diesem in der Termaufspaltung der Energiebänder auf Grund der nichtregulären Kristallstruktur der SnS-Einkristalle.

Das zweiwertige Sulfid des Zinns, SnS, ist ein äußerst seltenes Mineral. Es wurde daher auch erst spät, nämlich im Jahre 1932, von R. HERZENBERG, der damals an der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg wirkte, in der Maria-Theresia-Mine bei Huari in Bolivien gefunden und trägt ihm zu Ehren den Namen Herzenbergit¹.

¹ Zbl. Min. Geol. Paläont. A **1932**, 354. — Jb. Min., Beil.-Bd. **68A**, 292 (1934).

Am Chemischen Institut der gleichen Hochschule führte W. HOFMANN, dem auch die synthetische Herstellung dieser Kristalle nach einem relativ komplizierten Verfahren gelang², die Strukturbestimmung durch.

Somit wird also eine Tradition fortgesetzt, wenn über optische, elektrische und lichtelektrische Eigenschaften synthetisch hergestellter Herzenbergit-Einkristalle berichtet wird. Es erschien zweckmäßig, diese Untersuchungen gelegentlich durch solche an Aufdampfschichten und an SnS-Schichten, die auf nassem Wege gewonnen wurden, zu ergänzen.

2. Die synthetische Herstellung von Herzenbergit-Einkristallen

Ein Verfahren zur synthetischen Herstellung von Herzenbergitkristallen bei hohen Temperaturen aus der Lösung, das auf E. WEINSCHENK³ zurückgeht, gibt W. HOFMANN (l. c.) an. Es liefert jedoch nur sehr kleine Einkristallblättchen „von weniger als 1 mm Größe“, deren Dicke so gering ist, daß Drehkristallaufnahmen mit der Drehachse senkrecht zur Blättchenebene nicht möglich sind (l. c., S. 163).

In dieser Arbeit werden Einkristalle beschrieben, die nach einem anderen Verfahren hergestellt worden sind und eine Fläche größer als 50 mm² bei einer Dicke bis zu 0,4 mm hatten. Es wurde die von R. FRERICHS⁴ für die Züchtung von CdS-Einkristallen beschriebene Technik angewendet. Jedoch wurde wegen des hohen Siedepunktes des Zinn-Metalls (2362° C) nicht von diesem ausgegangen, sondern vom Sulfid selbst, dessen Siedepunkt etwa bei 1230° C liegt. Die Sublimation erfolgt kurz unterhalb des Siedepunktes im Strom eines Gasgemisches von H₂ mit einem geringen Zusatz von H₂S, welches den Transport des SnS-Dampfes in die Zone des Sublimationsrohres mit kleinem Temperaturgradienten hervorruft. Da SnS selbst im Wasserstoffstrom unzersetzt sublimiert, bedeutet die Zugabe von H₂S eine Sicherheitsvorkehrung, die verhindern soll, daß das SnS-Kristallgitter durch den Einbau von Spuren überschüssigen Metalls gestört wird.

3. Strukturuntersuchung

In Ergänzung der Röntgenstrukturaufnahmen von W. HOFMANN (l. c.) konnten auch Drehkristallaufnahmen mit der Drehachse parallel zur *c*-Achse des Kristalls angefertigt werden. In Verbindung mit Drehkristallaufnahmen um die anderen ausgezeichneten Kristallrichtungen

² HOFMANN, W.: Habil. T.H. Berlin-Charlottenburg 1935. — Z. Kristallogr. **92**, 161 (1935).

³ WEINSCHENK, E.: Z. Kristallogr. **17**, 486 (1897).

⁴ FRERICHS, R.: Phys. Rev. **72**, 594 (1947).

sowie Kristallpulveraufnahmen nach DEBYE-SCHERRER wurden die Gitterkonstanten der Kristalle ermittelt und eine Übereinstimmung mit den von W. HOFMANN angegebenen Werten innerhalb der Meßgenauigkeit festgestellt. Es ergaben sich die folgenden Werte:

$$a = 3,99 \text{ \AA} \quad b = 4,32 \text{ \AA} \quad c = 11,18 \text{ \AA}.$$

Die Raumgruppenzugehörigkeit wird durch D_{2h}^{16} gekennzeichnet.

4. Optische Untersuchungen. — Ermittlung des Bandabstandes

In den folgenden Abschnitten wird die Ermittlung des Bandabstandes nach verschiedenen optischen Methoden beschrieben. Die Übereinstimmung der Ergebnisse ist unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die untersuchten SnS-Substanzen auf ganz verschiedene Weise gewonnen worden sind, überraschend gut.

a) *Kurzwellige Grenze der Lichtdurchlässigkeit von Einkristallen.* — *Der Bandabstand bei SnS.* Die Kristalle haben metallischen Glanz, sie sind somit für das sichtbare Licht undurchlässig. Die Kante der Gitterabsorption muß im infraroten Spektralbereich liegen. Aus Gründen, auf die in der Diskussion eingegangen werden wird, wurde der Spektralbereich der Kantenabsorption zunächst im nahen Infrarot gesucht. Mit Hilfe der Ausleuchtung von geeignet präparierten Zinksulfid-Phosphor-Platten wurden photographische Aufnahmen der Absorption im Spektralbereich von 0,7 bis 1,5 μ gemacht. Diese zeigen, daß Kristalle von der durchstrahlten Dicke $D \cong 0,4 \text{ mm}$ gut durchlässig werden für Wellenlängen $\lambda > 1,1 \mu$. Die Verluste bleiben auch im Bereich 1,1 bis 1,3 μ merklich, was durch Steigerung der Belichtungszeit mit zunehmender Kristalldicke zur Erzielung einer bestimmten Ausleuchtung des Phosphors festgestellt wurde. Im Spektralbereich 1,1 μ zu kürzeren Wellen steigt die Absorption weiter an, und man muß (unter sonst gleichen Bedingungen) ein Vielfaches der Belichtungszeit aufwenden, um bei $\lambda_k = 0,99 \mu$ noch eine Ausleuchtung hervorzurufen. Von dieser Wellenlänge an muß die Absorption zu kürzeren Wellen dann sehr stark ansteigen, denn jede weitere Steigerung der Belichtungszeit bleibt auf die kurzwellige Grenze der Lichtdurchlässigkeit praktisch ohne Einfluß. Der Anstieg und die eventuelle Struktur der Absorption in diesem Spektralbereich wird an dünnen Aufdampfschichten vorgenommen und im folgenden Abschnitt b beschrieben. Aus der vorstehenden Ermittlung der kurzwelligen Grenze der Lichtdurchlässigkeit λ_k wird also ein erster Wert für die Breite der verbotenen Zone bei Herzenbergitkristallen erhalten, indem diese Grenzwellenlänge λ_k der Kantenabsorption des Kristalls gleichgesetzt wird.

Es ergibt sich so als

$$\text{Bandabstand bei Herzenbergit (SnS)} E \cong \frac{h \cdot c}{\lambda_k} = 1,25 \text{ eV.}$$

(E = Bandabstand in eV, h = Plancksches Wirkungsquantum und c = Lichtgeschwindigkeit im Vakuum.)

Der bei λ_k einsetzende Spektralbereich starker Absorption setzt sich zu kürzeren Wellen über den gesamten Bereich des sichtbaren Spektrums bis weit in das kurzwellige Ultraviolett hinein fort, so daß an Einkristallen der Dicke 0,4 bis 0,05 mm bis zu Wellenlängen $0,23 \mu$ keine Lichtdurchlässigkeit beobachtet werden kann. (Bei $0,23 \mu$ endet der experimentell untersuchte Spektralbereich.)

Hierzu sei noch folgendes bemerkt: Die beschriebenen optischen Untersuchungen erfolgten in der Weise, daß der Ausbreitungsvektor des natürlichen Lichtes mit der c -Achsenrichtung des Einkristalls zusammenfällt. Hiermit ist gesagt, daß es sich bei dem ermittelten Bandabstand um den größeren von beiden handelt, falls ein Unterschied in Abhängigkeit von den Kristallachsenrichtungen a und b besteht. Insbesondere ist wegen des großen Unterschiedes in den Gitterkonstanten zwischen a und b einerseits und c andererseits ein unterschiedliches Verhalten zu erwarten. Auf den Spezialfall der Durchstrahlung des Kristalls in c -Richtung mit linear-polarisiertem Licht wird noch eingegangen.

b) Die Spektren der Lichtdurchlässigkeit dünner Aufdampfschichten. Es ist bekannt, daß durch den Einbau von Fremdstoffzusätzen in das Grundgitter einer Substanz oder durch Störungen der Periodizität desselben auf andere Art eine zusätzliche Absorption in dem Spektralbereich hervorgerufen wird, welcher der Kante der Grundgitterabsorption vorgelagert ist. Der Absorptionskoeffizient im langwelligen Ausläufer der Grundgitterabsorption ist zwar um Größenordnungen kleiner als der Absorptionskoeffizient im Spektralbereich des Grundgitters, die Absorption kann aber bei Kristallen beträchtlicher Dicke so große Werte annehmen, daß auch im Ausläufergebiet praktisch kein Licht durch den Kristall dringt. Die Ermittlung des Bandabstandes aus Absorptionsmessungen kann hierdurch verfälscht werden.

Es ist daher seit langer Zeit⁵ üblich, die Struktur der Absorption im Bereich großer Absorptionskoeffizienten an dünnen Aufdampfschichten zu untersuchen. Bei der Herstellung solcher Schichten wird in der vorliegenden Arbeit von SnS-Einkristallen ausgegangen, die im Vakuum verdampft werden. Als Träger der Aufdampfschicht wird Glas verwendet. Die Untersuchung erfolgt in der Weise, daß die spektrale Durchlässigkeit (in %) einer solchen Schicht, bezogen auf die einer Glasplatte ohne SnS-Schicht, in Abhängigkeit von der Wellenlänge ausgemessen wird.

⁵ HILSCH, R., u. R.W. POHL: Z. Physik 57, 145 (1929).

Ein Beispiel zeigt die Fig. 1. Auf Grund von Untersuchungen an Schichten verschiedener Dicke und durch Änderung des Strahlenganges durch die Schicht (Schrägstellung) konnte folgendes eindeutig festgelegt werden:

Die fast periodischen Schwankungen der Durchlässigkeit mit der Wellenlänge im Spektralbereich $\lambda > 1 \mu$ werden allein durch die Schichtdicke bestimmt. Es handelt sich hierbei also um eine Interferenzerscheinung. Der Betrag der Änderung läßt auf einen großen Brechungs-

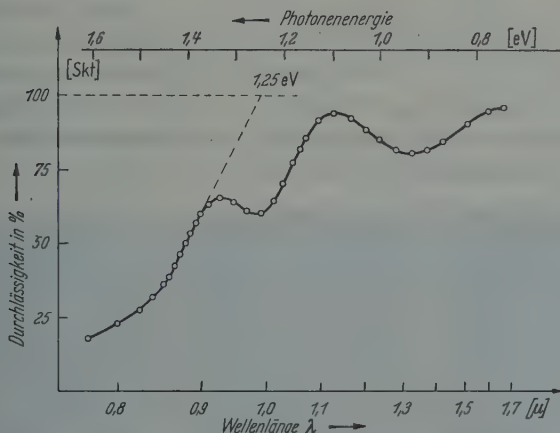


Fig. 1. Spektrale Durchlässigkeit von SnS-Aufdampfschichten. Die Durchlässigkeit wird im linken Teil durch die Absorption des Grundgitters bestimmt; der Verlauf rechts variiert mit der Schichtdicke, ist also eine typische Interferenzerscheinung

index schließen, so daß SnS eventuell für die Herstellung von Interferenzfiltern im infraroten Spektralbereich ($\lambda > 1 \mu$) in Betracht kommt.

Von 0,9 μ ab wird das Durchlässigkeitsspektrum zu kürzeren Wellen hin dagegen durch die echte Absorption des Grundgitters bestimmt. Bis zu Wellenlängen von 0,78 μ (kurzwellige Grenze des untersuchten Bereiches) nimmt diese stetig zu. Im Spektralbereich 0,9 bis 1,0 μ wird sie bei verschiedenen Schichten in verschiedenartiger Weise durch die Interferenzerscheinung überdeckt. In allen Fällen führt aber die Extrapolation des linearen Teils der Absorptionskurve (Fig. 4) zu einem Kennwert, der nur in engen Grenzen um 1,25 eV schwankt.

Dieses Ergebnis erhärtet den aus der Grenze der Lichtdurchlässigkeit an Einkristallen ermittelten Wert für den Bandabstand an SnS.

c) *Der Bandabstand aus dem diffusen Reflexionsspektrum.* Dieses Verfahren eignet sich besonders zur Ermittlung des Bandabstandes von Halbleitersubstanzen, die nur in Pulverform verfügbar sind. Die Intensität des diffus reflektierten Lichtes wird in Abhängigkeit von der Wellenlänge gemessen. Durch den Einsatz eines linearen Anstieges des

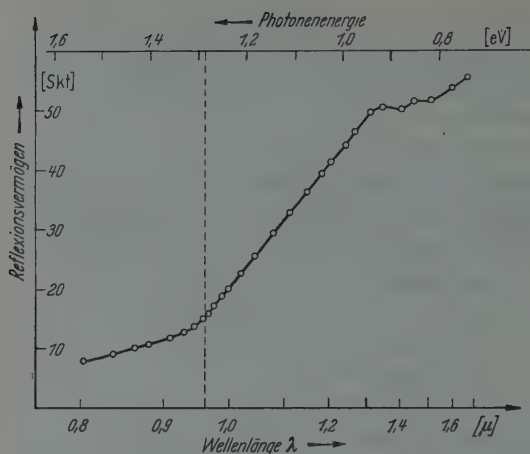


Fig. 2. Diffuses Reflexionsspektrum von SnS-Pastillen. Die Substanz wurde auf nassem Wege hergestellt. Aus dem Intensitätsverlauf folgt als Bandabstand bei 20° C $E = 1,28$ eV entsprechend $\lambda_k = 0,97 \mu$.

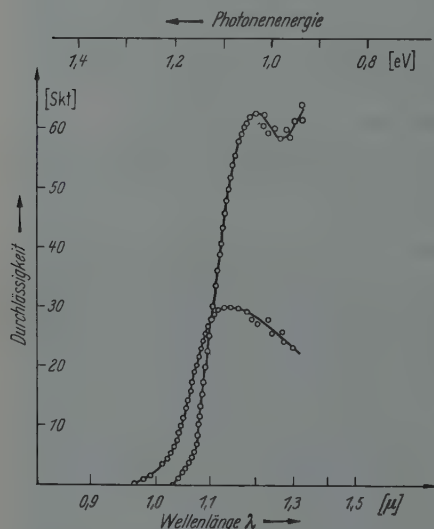


Fig. 3. Durchlässigkeitspektrum im Bereich der Grundgitterabsorption eines SnS-Einkristalls für zwei Schwingungszustände des linear-polarisierten Lichtes

Reflexionsvermögens mit zunehmender Wellenlänge wird dann der Bandabstand festgelegt. Bezüglich der Einzelheiten und der experimentellen Anordnung sei verwiesen auf P. D. FOCHS⁶.

Dieses Verfahren der Ausmessung des diffusen Reflexionsspektrums wurde auf ein SnS-Pulver angewendet, das bei Zimmertemperatur auf nassem Wege durch Fällung gewonnen wurde. Die Übereinstimmung ist zufriedenstellend. Wie man

der Fig. 2 entnehmen kann, beginnt der lineare Anstieg bei etwa $0,97 \mu$. Das entspricht einem Bandabstand von 1,28 eV.

d) *Optische Anisotropie der Herzenbergit-Einkristalle.* — Der Bandabstand in Abhängigkeit von der Kristallrichtung. Es wurde versucht, an den synthetischen Herzenbergit-Einkristallen, die dem rhombischen Kristallsystem angehören, optisch-anisotrope Eigenschaften im Spektralbereich der Grundgitterabsorption festzustellen. Mit Hilfe eines Nicolschen Prismas als Polarisator wurde die spektrale Lichtdurchlässigkeit der Kristalle bei Durchstrahlung in *c*-Richtung untersucht. Es wurden die beiden ausgezeichneten Richtungen für den \mathcal{E} -Vektor des linear

polarisierten Lichtes, welche aufeinander senkrecht stehen und mit den Kristallachsen zusammenfallen, in ihrem Absorptionsverlauf festgelegt.

⁶ FOCHS, P. D.: Proc. Phys. Soc. Lond. B 69, 70 (1956).

Das optische Verhalten des Kristalls wird durch die beiden Kurven in Fig. 3 wiedergegeben. Zunächst sieht man, daß die Differenz der Bandabstände in den beiden Richtungen 0,076 eV beträgt. Insbesondere fällt aber der große Intensitätsunterschied des durchfallenden Lichtes im Spektralbereich $\lambda > 1,1 \mu$ auf. Bleibt dieses Intensitätsverhältnis zu längeren Wellen erhalten oder wird es gar noch günstiger, so kann man SnS-Einkristalle als wirksame Polarisatoren im geradlinigen Strahlengang für die Infrarotspektroskopie verwenden.

5. Elektrische Untersuchungen

Gleichrichterwirkung

In einer Untersuchung über Unipolaritätserscheinungen an gepreßten Pulvern verschiedener chemischer Verbindungen, die mit den entsprechenden in der Natur vorkommenden Kristallen verglichen wurden,

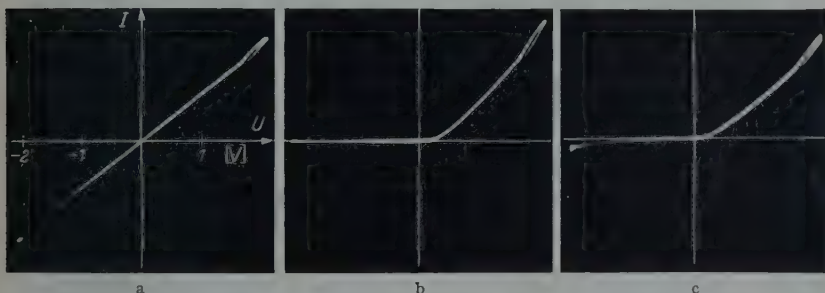


Fig. 4 a—c. Oszillographische Aufnahmen von Strom-Spannungscharakteristiken. a An einem „ohmschen“ Widerstand (dient der Prüfung der Genauigkeit der Apparatur); b an einer Germanium-Kristalldiode und c an einer SnS-Kristalldiode

führte F. TREY⁷ auch Messungen an gepreßten SnS-Pulvern aus und verglich diese mit den an Zinnkies-Kristallen gewonnenen Beobachtungen. Er fand, daß die gepreßten SnS-Pulverproben Unipolarität zeigen, Zinnkies dagegen nicht. Es erhebt sich hier die Frage, ob ein solcher Vergleich zulässig ist, da man doch unter Zinnkies die Verbindung $\text{Sn}_4\text{Cu}_2\text{Fe}$ versteht⁸. Die SnS-Kristalle zeigen jedenfalls ausgesprochene Unipolaritätserscheinungen, und zwar fließt bei Flächen-Spitzen-Kontakten dann der größere Strom durch den Kristall, wenn die (Platin-)Spitze die negative Elektrode bildet. Dieses Ergebnis stimmt also überein mit der von TREY an gepreßten SnS-Pastillen beobachteten Unipolarität. Die Größe der Erscheinung ist abhängig von Elektrodenform und -material und kann außerdem sehr wesentlich durch Temperatur

⁷ TREY, F.: Phys. Z. **26**, 849—862 (1925).

⁸ Vgl. z.B. D'ANS, J., u. E. LAX: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, S. 294. Berlin 1949.

sowie chemische, elektrische und Vakuum-Behandlung der Kontaktflächen beeinflußt werden. (Von einer mechanischen Behandlung wurde wegen der Plastizität der Kristalle abgesehen.)

Die Fig. 4 zeigt in ihrem Teilbild c das Strom/Spannungs-Oszillogramm einer solchen SnS-Kristalldiode im Vergleich mit dem einer Germanium-Diode (Teilbild b).

Die Aufnahmen wurden bei einer Frequenz von 50 Hz gemacht, die Gleichrichterwirkung der SnS-Kristalle kann jedoch auch bei Frequenzen im Rundfunkwellenbereich beobachtet werden. In diesem Punkte ähneln die SnS-Kristalle auch den ihnen chemisch verwandten Verbindungen PbS, PbSe und PbTe, die in den letzten Jahren als mögliches Material für Transistoren (und Dioden) untersucht worden sind⁹.

6. Lichtelektrische Untersuchungen

Die spektrale photoelektrische Empfindlichkeit

Dünne Aufdampfschichten von SnS, die in der Durchsicht dunkelrot erscheinen, wurden auf ihre spektrale Photostromempfindlichkeit bei Zimmertemperatur untersucht. Diese Photowiderstände mit einer

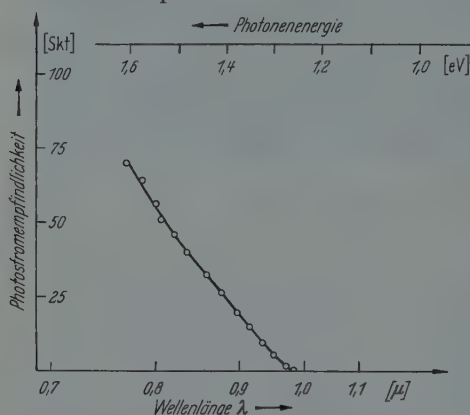


Fig. 5. Spektrale Photostromempfindlichkeit einer SnS-Aufdampfschicht bei Zimmertemperatur, bezogen auf gleiche Quantenzahlen eingestrahlt Lichtes

Spaltbreite (Abstand zwischen den Elektroden) von 1 mm und einer Spaltlänge von 10 mm haben eine relativ große Dunkel leitfähigkeit (Widerstand von der Größenordnung $10^6 \Omega$), so daß die durch das Licht verursachte Änderung der Leitfähigkeit in einer Reihenschaltung von Spannungsquelle, Zelle und Galvanometer zwar nachweisbar ist, aber gegenüber der großen Dunkel leitfähigkeit klein bleibt. Aus diesem Grunde wurde der Dunkelstrom in einer Brückenschaltung kompensiert.

Wegen der Kleinheit der Änderung des Photowiderstandes bei Bestrahlung gegenüber seinem Absolutbetrag kann der Ausschlag des Nullinstrumentes der Änderung des Widerstandes direkt proportional gesetzt werden, so daß dieser Ausschlag auch direkt den Photostrom in willkürlichen Einheiten anzeigt. Auf diese Weise ist die spektrale photo-

⁹ BANBURY, P.C., H.A. GEBBIE u. C.A. HOGARTH: Semi Conducting Materials, S. 78. London 1951. — HOGARTH, C.A.: Proc. Phys. Soc. Lond. B **64**, 822 (1951). — GEBBIE, H.A., BANBURY u. HOGARTH: Proc. Phys. Soc. Lond. B **63**, 371 (1950).

elektrische Empfindlichkeit der genannten Aufdampfschichten ermittelt worden (Fig. 5). Sie ist umgerechnet auf ein Spektrum gleicher Photonenanzahl einfallenden Lichtes.

Man erkennt, daß der Einsatz der Photoempfindlichkeit bei $0,98 \mu$ gut mit dem durch Extrapolation ermittelten Wert für die echte Absorption an diesen Schichten (vgl. Fig. 1) übereinstimmt. Die Kurve der Photostromempfindlichkeit steigt von dieser Wellenlänge zu kürzeren Wellen bis $0,75 \mu$ stetig an und hat bis dahin weder einen Sättigungswert erreicht noch ein Maximum durchlaufen. Das ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß auch die Absorption in diesem Bereich zu kürzeren Wellen hin stetig zunimmt, die Zahl der absorbierten (und damit Leitungselektronen erzeugenden) Photonen also ebenfalls.

In einer Untersuchung der Photoleitung an Materialien der sog. „Valence intermetallic Compounds“ hat J.G.N. BRAITHWAITE¹⁰ bereits Photoleitung an SnS-Aufdampfschichten bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs festgestellt. Er gibt als langwellige Grenze der Photostromempfindlichkeit bei dieser Temperatur $1,1 \mu$ an.

7. Irreversible Vorgänge an SnS-Aufdampfschichten

Die Untersuchung von Sulfiden, insbesondere von deren Leitfähigkeit, birgt stets die Gefahr in sich, daß chemische Umsetzungen des Sulfids an der Luft seine Eigenschaften und dann besonders die Leitfähigkeit wesentlich beeinflussen können. Wegen dieser außerordentlichen Empfindlichkeit der elektrischen Eigenschaften hat sich deren Messung als eine Bestimmungsmethode für den Reinheitsgrad eines Festkörpers ausgebildet. Daß dies für SnS sehr merklich zutrifft, wurde folgendermaßen nachgewiesen:

Ein Glaträger mit eingebrannten Goldelektroden bildet die Auflage der zu untersuchenden Aufdampfschicht.

Er wurde in der Vakuumapparatur so angebracht, daß die Elektroden mit einem Leitungskreis Kontakt hatten, der nach außen führte und dessen Widerstand gemessen wurde. Die Aufdampfschicht zwischen beiden Elektroden wurde durch Verdampfen eines Einkristalls nach

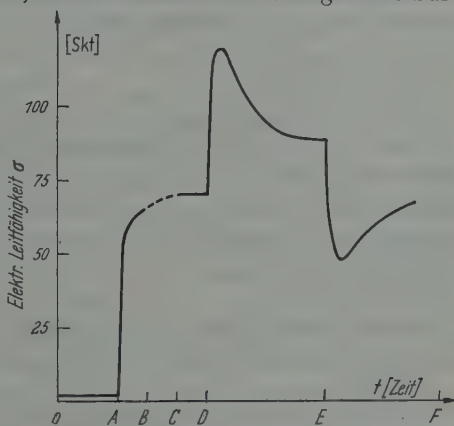


Fig. 6. Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit einer frisch aufgedampften SnS-Schicht bei erster Belüftung (irreversibler Vorgang) und ihre spätere Abhängigkeit vom Atmosphärendruck (reversibler Vorgang). Näheres s. Text

¹⁰ BRAITHWAITE, J.G.N.: Proc. Phys. Soc. Lond. B **64**, 274 (1951).

Abdampfung dessen Oberfläche im Vakuum hergestellt. Das elektrische Verhalten dieser Zelle nach der Herstellung, bei erster Belüftung, erneuter Evakuierung usw. wird in der Fig. 6 dargestellt. Auf der Ordinate ist die Leitfähigkeit σ in willkürlichen Einheiten aufgetragen, die Abszisse ist in folgende Zeitabschnitte eingeteilt:

Zeitabschnitt 0 bis A (das ist vom Zeitpunkt der Herstellung der Schicht bis 30 min danach): Die Schicht zeigt eine kleine Leitfähigkeit, bei der im Laufe der Zeit keine nennenswerte Erhöhung festzustellen ist.

Zeitabschnitt A bis B (folgende 30 min): Erster Lufteinlaß. Die Leitfähigkeit steigt augenblicklich steil an und wächst noch beträchtlich innerhalb der nächsten Minuten.

Zeitabschnitt C bis D (2 Tage später): Die Leitfähigkeit hat einen stationären Wert angenommen.

Zeitabschnitt D bis E. Recipient wird evakuiert. Die Leitfähigkeit steigt mit abnehmendem Druck beträchtlich an, durchläuft ein Maximum etwa eine Stunde nach Beginn der Evakuierung und sinkt dann wieder ab, bleibt dabei aber größer als bei Atmosphärendruck (Abschnitt C bis D). Dies zeigt sich auch bei erneuter Belüftung.

Zeitabschnitt E bis F. Zweiter Lufteinlaß. Die Leitfähigkeit sinkt ab und nähert sich dann wieder von unten asymptotisch dem stationären Wert nach erster Belüftung.

8. Diskussion der Ergebnisse

Vergleicht man die Breite der verbotenen Zone der Elemente der vierten Gruppe des Periodischen Systems bei gleicher Kristallstruktur, so erkennt man, daß der Bandabstand zu den schwereren Elementen hin kleiner wird. Die Ursache hierfür ist in der Tatsache zu suchen, daß sich bei den Elementen dieser Gruppe von oben nach unten (bei entsprechender Elektronenkonfiguration) Eigenschaften wie Ionisierungsarbeit, Polarisierbarkeit und Gitterkonstante einsinnig ändern.

In der Tabelle 1 sind die diesbezüglichen Messungen verschiedener Autoren zusammengefaßt. Sie gelten für Zimmertemperatur mit Aus-

Tabelle 1. *Bandabstand E der Elemente der vierten Gruppe von C bis Sn in der Diamantstruktur*

	E [eV]
Kohlenstoff C .	5,2 — 6,0 ^{11,12}
Silizium Si . .	1,03 — 1,20 ¹³⁻¹⁷
Germanium Ge	0,65 — 0,75 ¹⁸⁻²¹
Zinn (grau) Sn	~0,08 ²²

¹¹ MADELUNG, O.: Handbuch der Physik, Bd. XX, S. 230. Berlin: Springer 1957.

¹² CUSTERS, J.F.H.: Nature, Lond. **176**, 173 (1955).

¹³ PEARSON, G.L., u. J. BARDEEN: Phys. Rev. **75**, 865 (1949).

¹⁴ MORIN, F. J., u. J. P. MAITA: Phys. Rev. **96**, 28 (1954).

¹⁵ MACFARLANE, G. G., u. V. ROBERTS: Phys. Rev. **98**, 1865 (1955).

¹⁶ HERMAN, F.: Proc. Inst. Radio Engrs. **43**, 1703 (1955).

¹⁷ FOCHS, P. D.: Proc. Phys. Soc. Lond. B **69**, 70 (1956).

¹⁸ BARDEEN, J., u. W. SHOCKLEY: Phys. Rev. **80**, 72 (1950).

¹⁹ ROOSBROECK, W. VAN, u. W. SHOCKLEY: Phys. Rev. **94**, 1558 (1954).

²⁰ MORIN, F. J., u. J. P. MAITA: Phys. Rev. **94**, 1525 (1954).

²¹ MACFARLANE, G. G., u. V. ROBERTS: Phys. Rev. **97**, 1714 (1955).

²² BECKER, J. H.: Phys. Rev. **98**, 1192 (1955).

nahme des Wertes für Sn(grau), der für sehr tiefe Temperaturen ($< 5^\circ \text{K}$) ermittelt wurde.

Einen ähnlichen Gang zeigen — soweit bekannt oder aus der Farbe geschlossen — die verschiedenen Gruppen der Oxyde und Sulfide dieser Elemente, obwohl hier die Bedingung gleicher Kristallstruktur innerhalb einer Gruppe nicht immer erfüllt ist.

Was nun das vorliegende SnS anbetrifft, so steht es unter den zweitwertigen Sulfiden der vierten Gruppe zwischen GeS und PbS. Von GeS ist bekannt²³, daß seine kristallinen Tafeln im durchfallenden Licht rot erscheinen. Es ist also noch für den langwelligen Teil des sichtbaren Spektrums durchlässig. Der Bandabstand muß demnach für GeS größer als 1,7 eV sein. Von PbS ist dieser wiederholt bestimmt worden. Die Angaben differieren zwischen 0,4 und 1,2 eV²⁴⁻²⁸, d. h. in Wellenlängen zwischen etwa 3 und 1 μ .

Wegen der Unsicherheit in der Angabe des Bandabstandes bei PbS erschien die Festlegung der Kante bei SnS aufschlußreich. Sie war also nach den vorstehenden Analogiebetrachtungen zwischen 1,7 und 1,2 eV bzw. zwischen 1,7 und 0,4 eV zu erwarten.

Die experimentelle Untersuchung bestätigt also, daß sich SnS in das optische Verhalten der Sulfide der Elemente der vierten Gruppe und in das optische Verhalten dieser Elemente selbst gut einordnet.

Die verschiedenen optischen Untersuchungsmethoden liefern in guter Übereinstimmung als Bandabstand für SnS bei Zimmertemperatur Werte zwischen 1,25 und 1,28 eV.

Was die starke irreversible Erhöhung der Leitfähigkeit bei der ersten Belüftung der SnS-Aufdampfschichten anbetrifft, so zeigt diese Tatsache auch die chemische Verwandtschaft des SnS zu seiner Nachbarverbindung PbS, bei der das elektrische Verhalten in Abhängigkeit vom Grad der Störung der stöchiometrischen Zusammensetzung in der grundlegenden Arbeit von H. HINTENBERGER²⁹ und speziell der Einfluß von Sauerstoff auf die Leitfähigkeit von PbS und seine Bedeutung für die Photoleitung von H. PICK³⁰, B. GUDDEN²⁴ und später von M. SMOLLETT und R. G. PRATT³¹ und anderen sehr ausführlich untersucht worden

²³ HOFMANN, K. A.: Lehrbuch der anorganischen Experimentalchemie. Braunschweig 1918.

²⁴ Siehe Forschungsberichte von B. GUDDEN und M. TREU in: 15 Vorträge über Infrarotstrahlungsempfänger. Herausgeg. vom Oberkommando des Heeres/WaF, Berlin 1943.

²⁵ MOSS, T. S.: Proc. Inst. Radio Engrs. **43**, 1869 (1955).

²⁶ AVERY, D. G.: Proc. Phys. Soc. Lond. B **64**, 1087 (1951).

²⁷ GIBSON, A. F.: Proc. Phys. Soc. Lond. B **63**, 756 (1950).

²⁸ PUTLEY, E. H., u. J. B. ARTHUR: Proc. Phys. Soc. Lond. B **64**, 616 (1951).

²⁹ HINTENBERGER, H.: Z. Physik **119**, 1 (1942).

³⁰ PICK, H.: Ann. d. Physik (6) **3**, 255 (1948).

³¹ SMOLLETT, M., u. R. G. PRATT: Proc. Phys. Soc. Lond. B **68**, 390 (1955).

und von B. GUDDEN²⁴ durch den zusätzlichen Einbau von Sauerstoff aus der Luft erklärt wird. Diese Deutung ist später von LARK-HOROWITZ³² durch Kristallstrukturuntersuchung mit Hilfe von Elektronenbeugungsaufnahmen, bei denen Spuren von $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ nachgewiesen wurden, bestätigt worden.

Im Sinne der von H. HINTENBERGER²⁹ und B. GUDDEN²⁴ ausgeführten Untersuchungen an PbS und ihrer Deutung durch Änderung der Stöchiometrie bzw. der zusätzlichen Bindung von Sauerstoff können auch die Beobachtungen bezüglich des elektrischen Verhaltens der SnS-Aufdampfschichten gedeutet werden (irreversibler Vorgang). In diesem Verhalten des SnS zeigt sich also auch seine Verwandtschaft mit dem PbS. Die weitere reversible Beeinflussung der Leitfähigkeit durch die Atmosphäre ist dann eine allgemeine Halbleitereigenschaft der Beeinflussung von Oberflächenzuständen, wie sie z.B. an CdS durch Gase (insbesondere auch durch Wasserdampf) von R.H. BUBE³³ nachgewiesen wurde.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung der Arbeit durch finanzielle Unterstützung unseren besonderen Dank zu sagen.

³² Vgl. hierzu SMITH, R. A.: Adv. Physics **2**, 321 (1953) speziell S. 325 unten.

³³ BUBE, R. H.: J. Chem. Phys. **21**, 1409 (1953).

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule München

Die Bremsstrahlung von Elektronen im Felde von Ionen an der kurzwelligen Grenze *

Von

THEO GUGGENBERGER

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 6. September 1957)

Es wird zunächst ein allgemeiner Ausdruck für den gesamten Strahlungsverlust eines Elektrons im Felde eines durch ein statisches Potential beschriebenen Ions abgeleitet, dessen wesentlicher Bestandteil eine unendliche Reihe ist. Im Falle des reinen Coulomb-Potentials wird diese Reihe für die Frequenz der kurzwelligen Grenze in geschlossener Form ausgewertet und außerdem ihre Konvergenz untersucht. Der Einfluß der gebundenen Elektronen wird sodann unter Benützung eines modifizierten Schalenmodells berücksichtigt. Für sehr hohe Anfangsenergien der Elektronen ergibt sich eine starke Abhängigkeit des Strahlungsverlustes von den Modellparametern, für sehr kleine Energien ist nur mehr die Ionisierungszahl maßgeblich.

I. Einleitung

Die bisher veröffentlichten wellenmechanischen Berechnungen der Intensität der Elektronenbremsstrahlung im nichtrelativistischen Energiebereich und bei Vernachlässigung der Retardierung lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Die erste Gruppe behandelt die Strahlung im reinen Coulomb-Feld eines nackten Kernes der Ladung $+Ze$. Hier sind vor allem die Arbeiten von SOMMERFELD [1] und seiner Schule zu nennen. Die zweite Gruppe berücksichtigt die nach außen vollständige Abschirmung des Kernfeldes durch die gebundenen Atomelektronen (SAUTER [2], NEDELSKY [3] und BRUNNER [4]).

Die Strahlung im Felde eines Z' -fach ionisierten Atoms wurde bisher nach der Sommerfeldschen Theorie berechnet (siehe z. B. KUMMERER [5]). Bei vollständiger Ionisierung ist diese Berechnungsart im ganzen Frequenzbereich streng gültig. Bei nur teilweiser Ionisierung stellt sie, wie korrespondenzmäßige Betrachtungen ergeben, in einiger Entfernung von der kurzwelligen Grenze eine gute Näherung dar. Für Frequenzen nahe der kurzwelligen Grenze muß aber der Einfluß der Rumpfelektronen auf den Potentialverlauf mit in Rechnung gestellt werden. Die Arbeiten der zweiten Gruppe sind hierfür aber nicht zuständig, da bei Ionen die Abschirmung des Kernfeldes nach außen ja unvollständig ist. Diese

* Auszug aus einer Münchner Dissertation 1957.

unvollständige Abschirmung erweist sich für das Auftreten eines von Null verschiedenen Strahlungsverlustes an der kurzwelligen Grenze als wesentlich.

II. Herleitung eines allgemeinen Ausdrucks für den gesamten Strahlungsverlust

Nach SOMMERFELD [1] versteht man unter dem Elementarprozeß der Bremsstrahlung folgenden Vorgang: Ein Elektron der Energie $E_1 > 0$ und des Impulses $\hbar \mathbf{k}_1$ tritt aus dem Unendlichen kommend in Wechselwirkung mit einem durch ein Potential $V(r)$ zu beschreibenden Atom oder Ion und fliegt danach mit der Energie $E_2 < E_1$ und dem Impuls $\hbar \mathbf{k}_2$ weiter, während gleichzeitig ein Lichtquant der Energie $h\nu = E_1 - E_2$ und der Polarisationsrichtung $\mathbf{j} \perp \mathbf{k}$ in Richtung \mathbf{k} emittiert wird. Dabei handelt es sich vom Standpunkt der Wellenmechanik aus um den Übergang zwischen zwei dem Kontinuum zugehörigen Zuständen.

Der Anfangszustand ist dabei durch eine Lösung φ_1 der Schrödinger-Gleichung mit dem Potential $V(r)$ und der Energie E_1 darzustellen, die asymptotisch einer in Richtung \mathbf{k}_1 einfallenden ebenen Welle plus einer von der Streuung herrührenden auslaufenden Kugelwelle entspricht; der Endzustand hingegen ist durch eine Wellenfunktion φ_2 zu beschreiben, deren asymptotische Form aus einer ebenen Welle der Richtung \mathbf{k}_2 plus einer einlaufenden Kugelwelle besteht.

Die Wahrscheinlichkeit dieses Überganges ist durch das Absolutquadrat des mit diesen Wellenfunktionen gebildeten Matrixelementes des Impulses gegeben. Ist nun φ_1 auf die Stromdichte 1 der asymptotisch ebenen Welle und φ_2 in der bei kontinuierlichen Eigenfunktionen üblichen Form im Wellenzahlraum normiert, so bekommt man durch Summation der vorgenannten Übergangswahrscheinlichkeit über alle möglichen Richtungen \mathbf{k}_2 des gestreuten Elektrons und alle Austrittsrichtungen \mathbf{k} und Polarisationsrichtungen \mathbf{j} des Lichtquanten bis auf einen Faktor den auf die Stromdichte 1 eines einfallenden Elektronenstroms bezogenen gesamten Strahlungsverlust pro Sekunde und Frequenzeinheit.

Man kann den Endzustand auch durch eine beliebige Lösung der Schrödinger-Gleichung beschreiben, die einem vollständigen Satz angehört. An Stelle der Summation über die Richtungen \mathbf{k}_2 tritt dann eine solche über alle Funktionen des Satzes. Der erste, physikalisch anschaulichere Weg wurde zuerst von SOMMERFELD [6] begangen, der zweite von OPPENHEIMER [7].

a) Die Partiallösungen der Schrödinger-Gleichung. Die Funktionen

$$\Psi_l(r, \vartheta) = R_l(r) P_l(\cos \vartheta)$$

sind achsialsymmetrische Lösungen der Schrödinger-Gleichung für ein Elektron im Potentialfeld $V(r)$. P_l ist eine Kugelfunktion und R_l genügt der Gleichung

$$\frac{d^2 R_l}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR_l}{dr} + R_l \left[k^2 + \frac{2}{a_0} U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] = 0. \quad (1)$$

Dabei ist a_0 der Bohrsche Radius und

$$V(r) = -e^2 U(r); \quad k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E. \quad (2)$$

Als Ionenmodell benützen wir ein modifiziertes Schalenmodell, das durch das Potential

$$U(r) = \begin{cases} Z'/r & \text{für } r \geq r_0 \text{ } (\alpha) \\ Z/r - Z_R/r_0 & \text{für } r \leq r_0 \text{ } (\beta) \end{cases} \quad (3)$$

mit

$$Z_R = Z - Z' \quad (4)$$

definiert ist. Mit $Z' = 0$ kommt man zum normalen Schalenmodell des neutralen Atoms, das NEDELSKY [3] seinen Berechnungen zugrunde gelegt hat.

Gl. (1) ist für die Fälle (α) und (β) getrennt zu lösen.

$\alpha)$ $r \geq r_0$. Die Lösungen sind die Funktionen $F_l(\eta, \varrho)/\varrho$ und $G_l(\eta, \varrho)/\varrho$. Dabei bedeutet

$$\varrho = kr; \quad \eta = Z'/ka_0. \quad (5)$$

F_l und G_l sind die sog. Coulomb-Wellenfunktionen. Eine Zusammenfassung der für sie gültigen Darstellungen und Relationen sowie Tabellen für die F_l findet man in den „Tables of Coulomb Wave Functions“, Vol. I [8]. Es ist jedoch darauf zu achten, daß die Größe η dort für unseren Fall negativ definiert ist.

$\beta)$ $r \leq r_0$. Mit den Abkürzungen

$$K^2 = k^2 - 2Z_R/a_0 r_0; \quad \tau = Kr; \quad \varepsilon = Z/Ka_0 \quad (6)$$

hat (1) dieselbe Gestalt wie im Fall (α) . Man hat nun weiter zu unterscheiden:

$\beta 1)$ $k^2 > 2Z_R/a_0 r_0$, d.h. K, τ und ε sind reell. Die Lösung ist dann $F_l(\varepsilon, \tau)/\tau$. Da die Funktion G_l im Nullpunkt unstetig ist, kommt sie hier nicht in Betracht.

$\beta 2)$ $k^2 < 2Z_R/a_0 r_0$, d.h. K, τ und ε sind imaginär. Aus der Darstellung von F_l

$$F_l(\varepsilon, \tau) \sim \tau^{l+1} e^{-i\tau} F(l+1+i\varepsilon; 2l+2; 2i\tau), \quad (7)$$

wobei F die konfluente hypergeometrische Funktion ist, bekommt man dann leicht mit Hilfe der Beziehung

$$F(a; b; z) = e^z F(b - a; a; -z)$$

für imaginäre K , τ und ε :

$$F_l(\varepsilon, \tau) \sim X_l(|\varepsilon|, |\tau|) = |\tau|^{l+1} e^{-|\tau|} F(l+1 - |\varepsilon|; 2l+2; 2|\tau|). \quad (8)$$

Für R_l ist nun im Fall (β 1) anzusetzen:

$$R_l(r) = \begin{cases} [F_l(\eta, \varrho) + B_l G_l(\eta, \varrho)]/\varrho & \text{für } r \geq r_0 \\ A_l F_l(\varepsilon, \tau)/\tau & \text{für } r \leq r_0. \end{cases} \quad (9)$$

Die Koeffizienten A_l und B_l ergeben sich aus der Forderung der Stetigkeit von $R_l(r)$ und $dR_l(r)/dr$ an der Stelle $r=r_0$ zu:

$$A_l = K/D_l \quad (10)$$

$$B_l = [kF'_l(\varrho_0) F_l(\tau_0) - KF'_l(\tau_0) F_l(\varrho_0)]/D_l \quad (11)$$

$$D_l = KF'_l(\tau_0) G_l(\varrho_0) - kF_l(\tau_0) G'_l(\varrho_0). \quad (12)$$

Die Striche bedeuten Differentiationen nach ϱ bzw. τ . Im Fall (β 2) ist in den Formeln (9) bis (12) lediglich $F_l(\tau)$ durch $X_l(|\tau|)$, τ durch $|\tau|$ und K durch $|K|$ zu ersetzen.

b) *Aufbau der Wellenfunktionen des Anfangs- und Endzustandes.* Für den eingangs definierten Anfangszustand wäre eine Wellenfunktion der asymptotischen Form

$$\varphi_1(r) \sim e^{ik_1 z} + f_1(\vartheta) e^{ik_1 r}/r$$

zu fordern, wenn man die positive z -Achse als Einfallrichtung des Elektrons wählt. φ_1 muß sich aus dem vollständigen Satz der in IIa studierten Eigenfunktionen aufbauen lassen:

$$\varphi_1(r) = \sum_{l=0}^{\infty} C_l^{(1)} P_l(\cos \vartheta) R_l^{(1)}(r).$$

Die $C_l^{(1)}$ können nach einer von GORDON [9] ersonnenen Methode bestimmt werden. Mit Benützung der asymptotischen Darstellungen

$$\frac{F_l}{G_l}(\eta, \varrho) \sim \frac{\sin}{\cos}(\varrho + \eta \ln 2\varrho - l\pi/2 - \sigma_l), \quad (13)$$

wobei $\sigma_l = \arccos [l/(1+l+i\eta)]$ ist, findet man auf diesem Wege

$$C_l^{(1)} = \frac{i^l (2l+1) e^{-i\sigma_l^{(1)}}}{1 - i B_l^{(1)}}.$$

Fügt man zu φ_1 den Faktor $N\varphi_1 = (m/\hbar k_1)^{1/2}$ hinzu, so ist die Stromdichte des einfallenden Elektrons auf 1 normiert.

Für die Wellenfunktion des Endzustandes muß asymptotisch gelten:

$$\varphi_2(\mathbf{r}) \sim e^{i\mathbf{k}_2\mathbf{r}} + f_2(\vartheta) e^{-i\mathbf{k}_2\mathbf{r}}/r.$$

Dabei ist $(\mathbf{k}_2\mathbf{r}) = k_2 r \cos \Theta$. Legt man die Richtung des gestreuten Elektrons durch die Winkel φ_0 und ϑ_0 fest, so ergibt sich

$$\cos \Theta = \sin \vartheta \sin \vartheta_0 \cos (\varphi - \varphi_0) + \cos \vartheta \cos \vartheta_0.$$

Für φ_2 ist nun anzusetzen:

$$\varphi_2(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} C_l^{(2)} P_l(\cos \Theta) R_l^{(2)}(r).$$

Ähnlich wie oben findet man jetzt

$$C_l^{(2)} = \frac{i^l (2l+1) e^{i\sigma_l^{(2)}}}{1 + i B_l^{(2)}}.$$

Zur Normierung von φ_2 im Wellenzahlraum braucht man (siehe z. B. [1], 2. Kap. §8) nur den Normierungsfaktor der ebenen Welle $N_{\varphi_2} = (2\pi)^{-\frac{3}{2}}$ hinzuzufügen.

c) *Die Intensität der im Elementarprozeß ausgesandten Strahlung.* Die halbklassische Theorie der spontanen Lichtemission liefert den bekannten Ausdruck (siehe z. B. SCHIFF [10], S. 251) für den zeitlich gemittelten Poyntingschen Vektor:

$$|\bar{\mathcal{S}}| = \frac{\hbar^2 e^2}{2\pi m^2 c r^2} |(\mathbf{p})_{\perp r}|^2.$$

Dabei ist $(\mathbf{p})_{\perp r}$ die zur betrachteten Ausstrahlungsrichtung $\mathbf{r}(\mathcal{S}||\mathbf{r})$ senkrechte Komponente des Impulsmatrixelementes

$$(\mathbf{p}) = \frac{\hbar}{i} \int \varphi_1^* \text{grad } \varphi_2 d\tau$$

und k ist gegeben durch $\hbar\nu = \hbar\omega - \hbar ck = E_1 - E_2$. Wegen der Gültigkeit der klassisch-mechanischen Grundgleichungen für die quantenmechanischen Erwartungswerte kann man (\mathbf{p}) ausdrücken durch*

$$(\mathbf{p}) = \frac{1}{i\omega} (-\text{grad } V) = \frac{i}{\omega} \int \varphi_1^* \text{grad } V \varphi_2 d\tau.$$

Im letzten Integral kann man die Winkelintegration ausführen, nachdem man die in φ_2 enthaltenen $P_l(\cos \Theta)$ mit Hilfe des Additionstheorems der Kugelfunktionen (siehe z. B. MAGNUS-OBERHETTINGER [11], Kap. IV) nach zugeordneten Kugelfunktionen entwickelt hat. Die so gewonnenen

* SOMMERFELD [1] geht vom Matrixelement des Ortsvektors aus und rechnet dieses dann auf das des Impulses um. Dieser Weg ist jedoch mathematisch nicht exakt, da das Integral $\int \varphi_1^* \mathbf{r} \varphi_2 d\tau$ bei kontinuierlichen Eigenfunktionen divergiert.

Komponenten von $(\text{grad } V)$ haben die Gestalt

$$(\text{grad } V)_{\{x\}} = \begin{Bmatrix} \cos \varphi_0 \\ \sin \varphi_0 \end{Bmatrix} M_r(\vartheta_0); \quad (\text{grad } V)_z = M_z(\vartheta_0).$$

Bildet man $|\bar{\mathcal{E}}|$ nicht mit $(\text{grad } V)_{\perp r}$, sondern mit den nach den Richtungen der Einheitsvektoren \mathbf{n}_ϑ und \mathbf{n}_φ zerlegten Komponenten $(\text{grad } V)_\vartheta$ und $(\text{grad } V)_\varphi$, so erhält man die Intensitäten der polarisierten Komponenten. Interessiert man sich für die Polarisation nicht, so hat man die beiden so gewonnenen Ausdrücke zu addieren.

d) *Der gesamte Strahlungsverlust.* Um den gesamten Strahlungsverlust zu erhalten, muß man nun $|\bar{\mathcal{E}}|$ über sämtliche Austrittsrichtungen (ϑ, φ) des Lichtquantens und des Elektrons (ϑ_0, φ_0) integrieren. Bezüglich der Austrittsrichtung des Lichtquantens hat man als Gewichtungsfaktor das Flächenelement $r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$. Entsprechend der Tatsache, daß φ_2 im Wellenzahlraum normiert ist, ist als Gewichtungsfaktor bei der Integration über (φ_0, ϑ_0) das Volumenelement $k_2^2 |dk_2| \sin \vartheta_0 d\vartheta_0 d\varphi_0$ hinzuzufügen. Die durch

$$W_\nu d\nu = k_2^2 |dk_2| r^2 \int |\bar{\mathcal{E}}| \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \sin \vartheta_0 d\vartheta_0 d\varphi_0$$

definierte Größe W_ν ist dann der gesamte Strahlungsverlust pro Frequenzeinheit. Man erhält dafür:

$$W_\nu = C \kappa \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{1 + (B_{l-1}^{(2)})^2} \left[l \frac{Q_{l,l-1}^2}{1 + (B_l^{(1)})^2} + (l-1) \frac{Q_{l-2,l-1}^2}{1 + (B_{l-1}^{(1)})^2} \right]. \quad (14)$$

Dabei ist

$$C = \frac{32\pi e^6}{3c^3 m E_1} [\text{erg s cm}^2], \quad (14a)$$

$$Q_{l\lambda} = \int_0^\infty R_l^{(1)}(\varrho) R_\lambda^{(2)}(\kappa \varrho) \frac{d\Phi}{d\varrho} \varrho^2 d\varrho, \quad (15)$$

$$\varrho = k_1 r; \quad \kappa = k_2/k_1; \quad \Phi = -U(r)/k_1. \quad (16)$$

Formel (14) läßt sich ohne weiteres auch im Fall eines allgemeineren Potentials im Gebiet $r < r_0$ anwenden. Man hat dann nur die Größen B und Q mit den Lösungen der entsprechenden Schrödinger-Gleichung zu bilden.

III. Der Spezialfall des reinen Coulomb-Feldes

Im reinen Coulomb-Feld verschwinden die Koeffizienten B_l und Formel (14) lautet, nachdem man im zweiten Glied der Summanden $l-1$ durch l ersetzt hat:

$$W_\nu = C \kappa \sum_{l=1}^{\infty} l [Q_{l,l-1}^2 + Q_{l-1,l}^2].$$

Mit $U=Z/r$ wird nach (9) ($r_0=0!$), (15) und (16)

$$Q_{l\lambda} = \frac{Z}{k_2} \int_0^\infty F_l(k_1 r) F_\lambda(k_2 r) \frac{dr}{r^2}.$$

Mit der neuen Abkürzung

$$(m; n; l) = \int_0^\infty F_l(k_1 r) F_{l+m}(k_2 r) \frac{dr}{r^2}$$

bekommt man:

$$W_\nu = \frac{CZ^2}{k_1 k_2} S = \frac{CZ^2}{k_1 k_2} \sum_{l=1}^{\infty} l [(-1; 2; l)^2 + (1; 2; l-1)^2]. \quad (17)$$

Wie BIEDENHARN [12] gezeigt hat, läßt sich die Reihe (17) aufsummieren. Das Ergebnis seiner Rechnung ist:

$$S = \left. \begin{aligned} &[k_1^2 + k_2^2 + 2k_1^2 \eta_1^2] (0; 1; 0)^2 - \\ &- 2k_1 k_2 \sqrt{(1 + \eta_1^2)(1 + \eta_2^2)} (0; 1; 0) (0; 1; 1). \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Das hiermit gebildete W_ν läßt sich mit Hilfe der Transformationsformeln der hypergeometrischen Funktionen, wie es sein muß, auf die Sommerfeldsche Form bringen (s. [1], Kap. VII, § 5, Formel (12)); es fehlt der Faktor $8\pi/3$).

a) *Exakte Auswertung von Formel (17) an der kurzwelligen Grenze.* An der kurzwelligen Grenze ist $k_2=0$, d.h. nach (5) $\eta_2=\infty$. Mit (18) bekommt man, da $\eta_2 k_2 = \eta_1 k_1$:

$$S_k = \lim_{k_2 \rightarrow 0} S = k_1^2 \lim_{k_2 \rightarrow 0} [(1 + 2\eta_1^2) (0; 1; 0) - 2\eta_1 \sqrt{1 + \eta_1^2} (0; 1; 1)] (0; 1; 0).$$

Mit (A.3) vom Anhang wird daraus

$$S_k = \frac{\pi k_1^2}{2\eta_2} [(1 + 2\eta_1^2) F_0(-\eta_1, 2\eta_1) - 2\eta_1 \sqrt{1 + \eta_1^2} F_1(-\eta_1, 2\eta_1)] F_0(-\eta_1, 2\eta_1)$$

und weiter mit Hilfe von Formel (1.22) in [8]:

$$S_k = k_1 k_2 \pi F_0 F_0'.$$

Die durch

$$W_\nu = \frac{CZ^2}{2} L \quad (19)$$

definierte Größe L findet man durch Vergleich mit (17) und speziell mit Einsetzen von (19) (bei η_1 wird der Index 1 weggelassen):

$$L_k = 2\pi F_0(-\eta, 2\eta) F_0'(-\eta, 2\eta). \quad (20)$$

Eine ausführliche Tabelle ($\eta = 0; 0,5; \dots 20; 22; \dots 50$) sowie für große η gültige asymptotische Entwicklungen der dort mit $F_0(+\eta, 2\eta)$ bezeichneten Coulomb-Wellenfunktion und deren Ableitung $[dF_0(\eta, 2\eta)/d\eta]_{\eta=2\eta} = F'_0$ finden sich bei ABRAMOWITZ [15]. Bezüglich des Vorzeichens von η gilt dabei das in IIa Gesagte.

Zunächst sei der Grenzwert von L für verschwindende Energie des einfallenden Elektrons, d.h. $k_1 \rightarrow 0$ bzw. $\eta_1 \rightarrow \infty$ betrachtet. Mit den asymptotischen Ausdrücken für F_0 und F'_0 (s. [15]) wird aus (20):

$$L_k(\infty) = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{3}\right) \Gamma\left(\frac{2}{3}\right).$$

Mit Hilfe der Funktionalgleichungen der Gammafunktion (siehe z.B. [11], S. 1) bekommt man weiter

$$L_k(\infty) = \frac{\pi}{\sqrt[3]{3}} \approx 1,814. \quad (21)$$

(21) stimmt genau mit der aus der Sommerfeldschen „Weichen Näherung“ ([1], Kap. VII, §8) zu entnehmenden und von KUMMERER [5] [seine Formel (6.2)] formulierten Größe L_S überein.

Wenn man die asymptotischen Entwicklungen [15] für F_0 und F'_0 in (20) einsetzt, erhält man:

$$L_k \sim 1,814 \left[1 + \frac{0,1728}{\eta^{\frac{3}{2}}} - \frac{0,0496}{\eta^{\frac{5}{2}}} - \frac{0,0172}{\eta^2} \dots \right].$$

Diese Formel ist bis zu ziemlich kleinen η -Werten brauchbar. Selbst bei $\eta=1$ beträgt der Fehler erst etwa $\frac{1}{4}\%$.

Eine für kleine η gültige Taylor-Entwicklung erhält man, indem man die mit Hilfe der Darstellung (1.26) in [8] zu berechnenden Reihen für $F_0(-\eta, 2\eta)$ und $F'_0(-\eta, 2\eta)$ miteinander multipliziert:

$$L_k = \frac{8\pi\eta^2}{e^{2\pi\eta} - 1} \left(1 + \frac{10}{3}\eta^2 + \frac{196}{45}\eta^4 \dots \right). \quad (22)$$

Dieser Ausdruck findet sich, von Normierungsfaktoren abgesehen, bereits bei ELWERT ([16], Formel (17)). Der Faktor bei η^4 (dort $|n_1|^4$) ist jedoch dort nicht ganz richtig (4 an Stelle von $196/45$). Entwickelt man noch die Exponentialfunktion in (22), so bekommt man das Verhalten im Nullpunkt, also für sehr hohe Energien:

$$L_k \approx 4\pi\eta.$$

In Fig. 1 ist die Kurve $L_k(\eta)$ im Bereich $0 \leq \eta < 6$ aufgetragen. Die Werte wurden für $\eta < 0,25$ mit Hilfe von (22) und für $\eta > 0,25$ nach (20) mit der bereits zitierten Tabelle von ABRAMOWITZ berechnet.

In jüngster Zeit wurden von BERGER [17] ausgedehnte numerische Auswertungen der Sommerfeld-Formel vorgenommen (jedoch nicht für

Frequenzen in nächster Nähe der kurzwelligen Grenze). Es ergab sich, daß eine bereits von ELWERT [16] abgeleitete Formel bei hohen Energien E_1 im ganzen Frequenzbereich und bei kleineren Energien in der Nähe der kurzwelligen Grenze eine gute Näherung ist. So ist z. B. bei $\eta_1 = 0,5$ der Fehler im ganzen Frequenzbereich kleiner als 2%. Die aus dieser Formel nach (19) zu entnehmende Größe L_E ist:

$$L_E = \frac{1}{\varkappa} \frac{1 - e^{-2\pi\eta_1}}{1 - e^{-2\pi\eta_2}} \ln \left(\frac{1 + \varkappa}{1 - \varkappa} \right).$$

Beim Übergang zur kurzwelligen Grenze ergibt sich:

$$L_{E\hbar} = 2(1 - e^{-2\pi\eta}).$$

Der numerische Vergleich mit der exakten Formel (20) zeigt, daß $L_{E\hbar}$ von $\eta = 0$ bis $\eta \approx 1$ eine sehr gute Näherung ist (Fehler kleiner als 1%).

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß die Herleitung von (20) aus der Sommerfeld-Formel wesentlich länger als der hier begangene Weg ist.

b) *Erste und zweite Näherung.* Der ersten Näherung von (17) — das ist das Glied mit $l = 1$ — läßt sich durch Vergleich mit (19) für $k_2 = 0$ ein

$$L_k^{(1)} = \lim_{k_2 \rightarrow 0} \frac{2}{k_1 k_2} [(-1; 2; 1)^2 + (1; 2; 0)^2] = L_{k-}^{(1)} + L_{k+}^{(1)} \quad (23)$$

zuordnen. Das erste Glied ($L_{k-}^{(1)}$) entspricht einem Übergang zwischen zwei Partialkugelwellen mit abnehmender, das zweite ($L_{k+}^{(1)}$) einem solchen mit zunehmender Drehimpulsquantenzahl. Mit Hilfe der Formeln (64) in [14], (A.3) im Anhang und (1.22) in [8]

findet man:

$$\left. \begin{aligned} L_{k-}^{(1)} &= \frac{\pi\eta}{1+\eta^2} \left(\frac{F_0'}{2\eta} + F_0' \right)^2; \\ L_{k+}^{(1)} &= \frac{\pi}{\eta} \left(F_0' - \frac{F_0'}{2\eta} \right)^2. \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Die Reihenentwicklung für kleines η liefert

$$L_{k-}^{(1)} \approx 4\pi\eta; \quad L_{k+}^{(1)} \sim \eta^3.$$

Dagegen ergibt sich

$$\lim_{\eta \rightarrow \infty} L_{k+}^{(1)} = \lim_{\eta \rightarrow \infty} L_{k-}^{(1)} = 0. \quad (25)$$

Die Resultate der numerischen Auswertung von (24) sind in Tabelle 1 angegeben. Die Größe F ist dabei:

$$F = 100(L_k^{(1)} - L_{k-}^{(1)})/L_k^{(1)} = 100 L_{k+}^{(1)}/L_k^{(1)}.$$

Tabelle 1

η	$L_{k-}^{(1)}$	$L_k^{(1)}$	F [%]
0,25	1,495	1,507	1
0,5	1,548	1,581	2
1	1,037	1,107	6,3
4	0,154	0,20	22
25	0,009	0,015	40
∞	0	0	50

Auch das dem Glied mit $l=2$ von (17) entsprechende $L_k^{(2)}$ läßt sich noch ziemlich leicht durch die tabellierten Funktionen F_0 und F_0' ausdrücken. Die erste und zweite Näherung von L_k ($L_k^{(1)}$ und $L_k^{(1)} + L_k^{(2)}$) ist in Fig. 1 eingetragen. Wir entnehmen daraus und aus Tabelle 1:

$$L_k \approx L_k^{(1)} \approx L_k^{(1)} \quad \text{für } 0 \leq \eta < 0,25. \quad (26)$$

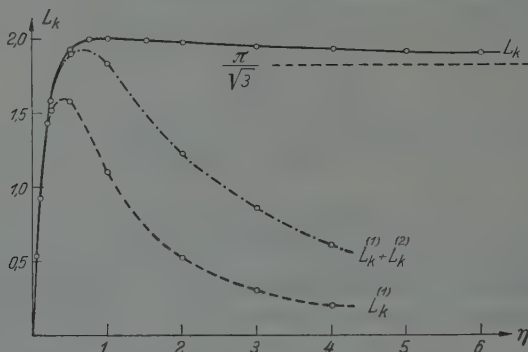


Fig. 1. Der mit $2/(CZ^2)$ [vgl. Gl. (14a)] multiplizierte Strahlungsverlust im reinen Coulomb-Feld an der kurzwelligen Grenze in Abhängigkeit von $\eta = Z/(a_0 k)$. L_k exakte Kurve; $L_k^{(1)}$ erste und $L_k^{(1)} + L_k^{(2)}$ zweite Näherung

c) *Näherung hoher Ordnung für $\eta \rightarrow \infty$.* Nach (25) liefert die erste Näherung bei verschwindender Energie keinen Beitrag zum Strahlungsverlust. Das gleiche findet man für die zweite Näherung. Für die wie in (23) definierten Größen $L_{k+}^{(l)}$ und $L_{k-}^{(l)}$ kann man unter der Voraussetzung $\eta^2 \gg l^2$ einfache asymptotisch für großes η gültige Ausdrücke herleiten:

$$L_{k-}^{(l)} \sim L_{k+}^{(l)} \sim 1,05 \cdot \eta^{-\frac{1}{2}} \cdot l.$$

Man sieht daraus, daß für $\eta \rightarrow \infty$ der endliche Wert (21) von L_k nur von der Masse der Übergänge zwischen Partialwellen hoher Drehimpulsquantenzahl herrührt. Berücksichtigt man auch noch hier nicht wieder-gegebene Untersuchungen für den Fall hoher Einfallsenergie und beliebiger Frequenz, so kann man zusammenfassend sagen: Die Reihe (17) konvergiert um so besser, je höher der Energieverlust des Elektrons ist.

IV. Teilweise abgeschirmtes Coulomb-Feld

Wir betrachten zuerst Gl. (4) für den Radialteil der Wellenfunktion. Für sehr kleine r ist nur das dritte Glied in der eckigen Klammer maßgebend. Außerdem existiert sicher ein l_{\min} so, daß für $l > l_{\min}$ das zweite Glied erst für $r > r_0$ (r_0 „Ionenradius“) wesentlich wird. Das bedeutet, daß für $l > l_{\min}$ die Wellenfunktionen nur mehr durch das reine Coulomb-Potential kernferner Gebiete bestimmt werden. Dann werden auch die

mit diesen Funktionen gebildeten Übergangswahrscheinlichkeiten gleich denen im reinen Coulomb-Feld.

Ein mehr anschaulicher Weg zu diesem Resultat, der zudem auch noch quantitative Aussagen über l_{\min} zu liefern vermag, ist der korrespondenzmäßige. Bei der korrespondenzmäßigen Berechnung des gesamten Strahlungsverlustes tritt an Stelle der Summation über l eine Integration über die Elektronenbahnen gleicher Energie, aber verschiedenen Drehimpulses D . Ein Vergleich unserer Reihe (17) mit dem von HETTNER* untersuchten Integral über D oder, wie man auch schreiben kann, über $l' = D/\hbar$, zeigt weitgehende qualitative Übereinstimmung im Konvergenzverhalten bezüglich l bzw. l' . Da nun Elektronenbahnen von einem bestimmten l'_{\min} an nicht mehr in das Gebiet $r < r_0$ eindringen, liegt der Analogieschluß nahe, daß bei einem beliebigen Ionenpotential die Wellenfunktionen von einem $l_{\min} \approx l'_{\min}$ an reine Coulomb-Funktionen werden. NEDELSKY [3] konnte eine entsprechende Analogie bei seinen Rechnungen direkt nachweisen.

a) *Sehr hohe Energien* ($\eta_1 \rightarrow 0$). Nach Formel (26) braucht man bei reinem Coulomb-Feld hier nur den Übergang $l=1 \rightarrow l=0$ zu berücksichtigen. Dies Ergebnis ist allgemeingültig, wie weiter unten bewiesen wird. Aus (14) und (19) folgt (\bar{Z} = Kernladungszahl)

$$L_k \approx L_{k-}^{(1)} = \frac{2\kappa}{\bar{Z}^2} \frac{Q_{1,0}^2}{[1 + (B_0^{(2)})^2][1 + (B_1^{(1)})^2]} \quad (27)$$

Nach (6) und (5) wird für $\eta_1 \rightarrow 0$ ($k_1 \rightarrow \infty$) $K_1 = k_1$, $\tau_1 = \varrho_1$ und ϱ_1 selbst bei nicht verschwindendem r unendlich. Man kann daher zur Berechnung von A_1 und B_1 nach (10), (14) und (12) für F_1 und G_1 die asymptotischen Ausdrücke (13) benützen und erhält $A_1^{(1)} = 1$ und $B_1^{(1)} = 0$. Die asymptotische Entwicklung für F_i ([8], Formeln (3.1) und (3.4)) bricht für $\eta = 0$ ab und wird damit exakt. Speziell bekommt man

$$F_1(0, \varrho) = -\cos \varrho + \frac{\sin \varrho}{\varrho}.$$

Damit und mit (15), (16), (2), (3 β), (8) und (9) und wegen $k_1 r_0 = \varrho_{1,0} = \infty$ und $|\tau_2| = \varrho |K_2|/k_1 = 0$ (das bedeutet $X_0 = 1$) wird $Q_{1,0}$ für $k_2 = 0$:

$$Q_{1,0} = Z A_0^{(2)} \int_0^\infty \left(\frac{\sin \varrho}{\varrho^2} - \frac{\cos \varrho}{\varrho} \right) d\varrho = Z A_0^{(2)}. \quad (28)$$

Bei allen anderen $Q_{i,\lambda}$ tritt von der Funktion $R_\lambda(k_2 = 0)$ herrührend ein Faktor $k_1^{-\lambda} \sim \eta_1^\lambda$ (unabhängig von der speziellen Form des Potentials!) auf. Damit ist die eingangs aufgestellte Behauptung bewiesen.

* Private Mitteilung.

Es ist noch von Interesse zu überlegen, ob sich der Wert von $Q_{1,0}$ ändert, wenn man den Untersuchungen ein genaueres Potential $U(r) = z(r)/r$ mit $z(0) = \bar{Z}$ zugrunde legt. Aus der auf die Variable $\varrho = kr$ transformierten Differentialgleichung (1) ersieht man, daß für $k \rightarrow \infty$ R_1 vom Potential unabhängig, also gleich $F_1(0, \varrho)$ wird. $R_0(k_2 = 0; r)$ ist wie oben durch $R_0(k_2 = 0; 0)$ zu ersetzen, was als auf 1 normiert angenommen werden darf. Dementsprechend ist auch $\frac{d\Phi}{d\varrho} = -\frac{d}{d\varrho} \left(\frac{z(\varrho/k_1)}{\varrho} \right)$ durch \bar{Z}/ϱ^2 zu ersetzen. Es ergibt sich nun $Q_{1,0} = A_0^{(2)}$, wobei jetzt lediglich $A_0^{(2)}$ vom speziellen Potentialverlauf abhängt. Das wesentliche Ergebnis ist, daß für das explizit in (28) enthaltene Z jetzt die wahre Kernladungszahl \bar{Z} des betrachteten Ions auftritt. Dabei ist \bar{Z} größer als das als Mittelwert aufzufassende Z des modifizierten Schalenmodells. Während es zur Gewährleistung eines erträglichen Aufwandes noch gerechtfertigt sein mag, zur Berechnung der in $A_0^{(2)}$ enthaltenen Wellenfunktion das Potential des Schalenmodells zu benutzen, gilt dies also nicht mehr für das in $Q_{1,0}$ explizit enthaltene Potential.

Zur weiteren Auswertung von (27) benötigt man F_0 und G_0 für $E = 0$. Man findet durch den entsprechenden Grenzübergang für beliebiges l :

$$F_l(s) = \sqrt{\frac{\pi}{2\eta_2}} \sqrt{s} J_{2l+1}(2\sqrt{s}); \quad G_l(s) = -\sqrt{\frac{\pi}{2\eta_2}} \sqrt{s} N_{2l+1}(2\sqrt{s})$$

mit $s = 2Z'r/a_0$. Aus den Formeln (10), (11), (12), (27) und (28) erhält man damit nach längerer Rechnung:

$$L_k = \frac{4\pi\eta_1}{\pi^2 x^4} \left[M^2(J_0^2 + N_0^2) + \frac{1}{x^2} (M + yM')(J_1^2 + N_1^2) - \frac{2}{x} (M + yM')(J_0J_1 + N_0N_1) \right]^{-1}.$$

Dabei ist [vgl. (4) bis (7)]

$$\begin{aligned} r_0 &= \nu a_0; & x &= \sqrt{s_0} = \sqrt{2Z'\nu}; & y &= |\tau_{20}| = \sqrt{2Z_R\nu} \\ \eta_1 &= Z'/k_1 a_0; & M &= X_0(|\varepsilon_2|, y)/y; & M' &= \frac{dM}{dy}. \end{aligned}$$

Wegen $|\varepsilon_2| = Z/(|K_2| a_0) = (x^2 + y^2)/2y$ ist L_k , abgesehen von dem Faktor η_1 , nur von den Parametern x und y abhängig.

In der Theorie des Thomas-Fermi-Atoms wird gezeigt, daß das Potentialfeld eines Ions des Ionisationsgrades $q = Z'/\bar{Z}$ für $r > \mu(\bar{Z}) x_0(q)$ rein coulombsch ist. Durch Vergleich mit den entsprechenden Formeln (s. GOMBÁS [18], hier auch Tafel für $x_0(q)$) erhält man sinngemäß für das oben definierte ν :

$$\nu = \frac{\mu(\bar{Z})}{a_0} x_0(q) = \frac{0,885}{\bar{Z}^{\frac{1}{3}}} x_0(q).$$

Als einziger noch frei wählbarer Modellparameter bleibt dann Z bzw. $\alpha = Z/\bar{Z}$, während \bar{Z} und Z' durch das betrachtete physikalische Problem festgelegt sind.

Die Funktionen M und M' lassen sich mit Hilfe der Relationen der konfluenten hypergeometrischen Funktion für ganzzahliges $|\varepsilon_2| = n$ durch die bei JAHNKE-EMDE [19] für $n \leq 10$ und $0 \leq y \leq 17$ tabellierten Funktionen $l_n(y)$ linear ausdrücken. Außerdem finden sich in [19] Diagramme für die in M und M' enthaltenen $F(m, 2, z)$ und $F(m, 3, z)$ im Bereich $0 \leq z \leq 8$ für einige halbzahlige Werte von m sowie Tafeln für I_0, I_1, N_0 und N_1 . Einige mit diesen Hilfsmitteln berechneten Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt. Dabei ist B durch

$$W_v = \frac{C}{2} \bar{Z}^2 L_h = W_v^{(\text{Coul.})}(k_1, \bar{Z}) B$$

gegeben. B ist also der Korrekturfaktor, der am Strahlungsverlust im Coulomb-Feld des nackten Kernes anzubringen ist. Auffallend sind die hohen B -Werte für ganzzahliges $|\varepsilon_2|$ im Vergleich zu den entsprechenden für halbzahliges $|\varepsilon_2|$. Dies läßt sich verstehen, wenn man bedenkt, daß $|\varepsilon|$ seiner Definition nach der Hauptquantenzahl n entspricht, die Elektronen bei ganzzahligem $|\varepsilon|$ im Gebiet $r < r_0$ sich also in einem „quasigebundenen“ Zustand befinden (nicht strahlungslose Umläufe!). Ähnliche Effekte fand auch NEDELSKY [3].

Die Ergebnisse dieses Abschnitts haben nur qualitative Bedeutung, da der Parameter α prinzipiell unbestimmbar ist. Die Schwankungen der Größe B in Abhängigkeit von α dokumentieren lediglich die Tatsache, daß der Strahlungsverlust an der kurzwelligen Grenze sehr stark vom genauen Potentialverlauf abhängt.

b) *Sehr kleine Energien* ($\eta_1 \rightarrow \infty$). Die Untersuchungen von Kap. III c ergaben, daß im reinen Coulomb-Feld für $\eta_1 \rightarrow \infty$ die Übergänge zwischen Partialwellen kleiner Drehimpulsquantenzahl keinen Beitrag zum Strahlungsverlust liefern. Dieses Resultat darf sicher auf das teilweise abgeschirmte Coulomb-Feld übertragen werden. Man kann das etwa so beweisen: Ersetzt man zur Berechnung der niedrigen Übergänge das abgeschirmte Feld durch ein Coulomb-Feld, das im ganzen Raum der Kernladungszahl $Z > Z'$ entspricht, so wird der so ermittelte Strahlungsverlust größer sein als der tatsächliche. Andererseits ist aber das

Tabelle 2

\bar{Z}	q	α	$ \varepsilon_2 $	B
5	0,2		0,225	4,5 0,22
			0,233	4 0,78
			0,253	3,5 0,25
			0,304	3 1,29
			0,586	3 2,48
5	0,1		0,20	3 1,14
			0,547	4 2,20
			0,977	5 3,95
10	0,2		0,236	5 1,13
			0,249	4,5 0,25
			0,276	4 1,03
			0,724	4 3,0
80	0,0125		0,191	7 0,82
			0,237	8 0,17
			0,303	9 0,44

Ergebnis von Kap. IIIc unabhängig von Z . Berücksichtigt man noch das Ergebnis der zu Beginn dieses Kapitels gemachten Überlegungen, so findet man, daß für $\eta_1 \rightarrow \infty$ der Strahlungsverlust gleich demjenigen im Feld eines Kernes der Ladung Z' ist.

c) *Mittlere Energien.* Hier sind quantitative Aussagen im Rahmen unseres Modells, die ohnehin nach dem weiter oben Gesagten nur geringe Bedeutung hätten, ohne großen numerischen Aufwand nicht möglich. Man kann lediglich korrespondenzmäßig abschätzen, wie viele Glieder der Summe (14) verschieden von denen im reinen Coulomb-Feld sein werden. Man findet so z. B., daß für ein einfach ionisiertes Hg-Atom bei einer Energie von 0,885 eV ($\eta_1 = 4$) die Glieder bis ungefähr $l = 5$ numerisch berechnet werden müßten.

Anhang

Berechnung der $(0, 1, l)$

Fügt man zum Integranden des in IIIa definierten Integrals (m, n, l) einen Faktor $e^{-s\tau}$ mit $\operatorname{Re} s > 0$ hinzu, so entsteht daraus

$$(m, n, l, s) = \int_0^\infty F_l(\eta_1, k_1 \tau) F_{l+m}(\eta_2, k_2 \tau) e^{-s\tau} \frac{d\tau}{\tau^n}. \quad (\text{A. 1})$$

Dieser Ausdruck wurde von BIEDENHARN [13] berechnet. Er führt auf erweiterte hypergeometrische Funktionen von 7 Argumenten, sog. Appellfunktionen (siehe z. B. ERDÉLYI u. a. [14]). Im Spezialfall $m = 0, n = 1$ lassen sich diese auf gewöhnliche hypergeometrische Funktionen zurückführen. Bei der Nachrechnung ergab sich, daß die Formeln (27) und (28) von BIEDENHARN [13] noch mit einem Faktor $-4\pi^2$ zu multiplizieren sind. In der Formel (4c) der anderen Arbeit [12] ist außerdem der Faktor $(-1)^l$ zu streichen. Die so korrigierte Formel für $(0; 1; l; s)$ lautet mit dem in der vorliegenden Arbeit benützten Vorzeichen von η (wegen C_l s. [8], Formel (1.8)):

$$(0; 1; l; s) = C_l(\eta_1) C_l(\eta_2) (2l+1)! \kappa^{l+1} [s' + i(1+\kappa)]^{-2l-2} \left(\frac{\kappa-1-i s'}{1+\kappa-i s'} \right)^{-l-1-i\eta_1} \times \\ \times \left(\frac{1-\kappa-i s'}{1+\kappa-i s'} \right)^{-l-1-i\eta_2} F\left(l+1+i\eta_1; l+1+i\eta_2; 2l+2; \frac{-4\kappa}{s'^2 + (1-\kappa)^2}\right).$$

Dabei ist $s' = s/k_1$ und $\kappa = k_2/k_1 < 1$. Für $s' \rightarrow 0$ nähert sich $(\kappa-1-i s')/(1+\kappa+i s')$ in der Gaußschen Zahlenebene aus dem dritten Quadranten kommend der negativ reellen Achse. Man bekommt also als Hauptwert

$$\lim_{s' \rightarrow 0} \frac{\kappa-1-i s'}{1+\kappa-i s'} = \frac{1-\kappa}{1+\kappa} e^{-i\pi}.$$

Damit wird

$$(0; 1; l) = C_l(\eta_1) C_l(\eta_2) (2l+1)! e^{-\pi\eta_1} \frac{\kappa^{l+1}}{(1-\kappa)^{2l+2}} e^{-i(\eta_1+\eta_2)\ln\left(\frac{1-\kappa}{1+\kappa}\right)} \times \left. \begin{aligned} & \times F\left(l+1+i\eta_1; l+1+i\eta_2; 2l+2; \frac{-4\kappa}{(1-\kappa)^2}\right). \end{aligned} \right\} \quad (\text{A. 2})$$

Geht man zur kurzwelligen Grenze ($\eta_2 \rightarrow \infty$, $\kappa \rightarrow 0$) über, so ergibt sich:

$$\lim_{\eta_2 \rightarrow \infty} (0; 1; l) = \sqrt{\frac{\pi}{2\eta_2}} C_l(\eta_1) e^{-\pi\eta_1} (2\eta_1)^{l+1} e^{2i\eta_1} F(l+1+i\eta_1; 2l+2; -4i\eta_1).$$

Durch Vergleich mit den Formeln (1.3), (1.26) und (1.8) in [8] findet man:

$$\lim_{\eta_2 \rightarrow \infty} (0; 1; l) = \sqrt{\frac{\pi}{2\eta_2}} F_l(-\eta_1, 2\eta_1). \quad (\text{A. 3})$$

Meinem sehr verehrten Lehrer Herrn Professor Dr. G. HETTNER sage ich für die Stellung des Themas dieser Arbeit sowie für wertvolle Ratschläge und Mitteilung der Ergebnisse eigener unveröffentlichter Untersuchungen meinen herzlichen Dank. Weiter danke ich den Herren Dr. F. ENGELMANN, Dr. E. FICK und Dozent Dr. A. HAUG für aufschlußreiche Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die Gewährung einer Beihilfe sehr dankbar.

Literatur

- [1] SOMMERFELD, A.: Atombau und Spektrallinien, 2. Aufl. Bd. II. Braunschweig 1939. — [2] SAUTER, F.: Ann. Phys. **18**, 486 (1933). — [3] NEDELSKY, L.: Phys. Rev. **42**, 641 (1932). — [4] BRUNNER, E.: Phys. Rev. **53**, 451 (1938). — [5] KUMMERER, K.: Z. Physik **147**, 373 (1957). — [6] SOMMERFELD, A.: Ann. Phys. **11**, 257 (1931). — [7] OPPENHEIMER, I.R.: Z. Physik **55**, 725 (1929). — [8] Tables of Coulomb Wave Functions, vol. I. National Bureau Standards, Applied Mathematics Series 17. Washington 1952. — [9] GORDON, W.: Z. Physik **48**, 180 (1928). — [10] SCHIFF, L.: Quantum Mechanics. New York 1949. — [11] MAGNUS-OBERHETTINGER: Formeln und Sätze für die speziellen Funktionen der mathematischen Physik. Berlin: Springer 1948. — [12] BIEDENHARN, L.C.: Phys. Rev. **102**, 262 (1956). — [13] BIEDENHARN, L.C., J.L. McHALE and R.M. THALER: Phys. Rev. **100**, 377 (1955). — [14] ERDÉLYI, MAGNUS, OBERHETTINGER and TRICOMI: Higher Transcendental Functions, vol. I. New York: McGraw-Hill Book Comp. 1953. — [15] ABRAMOWITZ, M.: Phys. Rev. **96**, 77 (1954). — [16] ELWERT, G.: Ann. Phys. **34**, 178 (1939). — [17] BERGER, I.M.: Phys. Rev. **105**, 35 (1957). — [18] GOMBÁS, P.: Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen. Wien 1949. — [19] JAHNKE-EMDE: Tafeln höherer Funktionen. Leipzig 1948.

Aus dem Laboratorium ZW/LS der Siemens-Schuckert-Werke AG., Nürnberg

Zum Kondensationsverhalten hochsiedender Substanzen*

Von

K. G. GÜNTHER

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 19. August 1957)

Es werden die Kondensationsgeschwindigkeiten verschiedener Dämpfe auf art-eigener Unterlage behandelt. Die Messungen erfolgen durch Analyse der Dickenverteilung an niedergeschlagenen Schichten. Aus der Abhängigkeit des Kondensationsfaktors von Auffängertemperatur und Einfallsdichte können Schlüsse auf die beim Kondensationsvorgang beteiligten Prozesse gezogen werden.

1. Einleitung

Unter der Kondensation einer Substanz versteht man normalerweise die dauernde Bindung einfallender Dampfmoleküle auf einer geeigneten Kondensationsfläche. Die sich hierbei abspielenden Vorgänge sind allerdings recht verwickelt. So kann ein Teil der auftreffenden Partikel an der Oberfläche elastisch reflektiert werden. Ein anderer Teil mag eine vorübergehende Adsorption geringer Bindungsenergie erfahren und schließlich wieder in den Dampfraum zurückgelangen. Diese Remission kann durch Aufnahme thermischer Energie seitens der Kondensationsfläche oder durch Stoß neu einfallender Teilchen erfolgen. Ein dritter Teil schließlich wird unmittelbar oder nach einer gewissen Oberflächenwanderung auf Wachstumsstellen hoher Bindungsenergie treffen und dort endgültig kondensieren, mit anderen Worten: die mittlere Verweilzeit ist an diesen Stellen so hoch, daß eine Wiederverdampfung innerhalb der Beobachtungszeit nicht erfolgt, bzw. durch Überdecken mit neu einfallenden Molekülen unmöglich gemacht wird. Es ist demnach einleuchtend, daß die Kondensationsgeschwindigkeit dN/dt , d.h. die Zahl der je Zeit- und Flächeneinheit bleibend gebundenen Moleküle im wesentlichen abhängen wird von der Einfallsdichte, nämlich der Anzahl n_+ der je Zeit- und Flächeneinheit auftreffenden Partikel und von den besonderen Eigenschaften der Kondensationsfläche.

Liegt insbesondere die Temperatur des Auffängers oberhalb eines gewissen kritischen Wertes, so ist $dN/dt=0$; eine fortschreitende Kondensation findet nicht statt. Da sämtliche der einfallenden Moleküle nach kurzer Verweilzeit in den Dampfraum remittiert werden, stellt sich

* D 5, auszugsweise.

im Gleichgewicht lediglich eine gewisse Oberflächenbedeckung ein. KNUDSEN [1] und WOOD [2] stellten als erste fest, daß dieser kritische Wert weit unterhalb der Temperatur liegen kann, die man aus der Dampfdruckkurve der betreffenden Substanz errechnet. H. MAYER [3] hat zur Beschreibung dieser mit einer Unterkühlung vergleichbaren Erscheinung die sog. „Grenztemperatur für fortschreitende Kondensation“ T_g eingeführt und in Weiterführung einer älteren Theorie von FRENKEL [4] gedeutet. Demnach entspricht jeder Grenztemperatur T_g eine bereits von COCKCROFT [5] erwähnte Grenzdichte n_g^+ der einfallenden Dampfmodule.

Über das Verhalten von T_g liegen zahlreiche Messungen vor, aus neuerer Zeit z.B. solche von OPITZ [6] über die Grenztemperatur für fortschreitende Kondensation von verschiedenen Metaldämpfen auf Wolfram-Unterlagen. Weit weniger ist bekannt, wie sich die Kondensationsgeschwindigkeit bei Unterschreiten der Grenztemperatur T_g ändert. Aus Untersuchungen von DEVIENNE [7] an einigen Metaldämpfen lassen sich zwar einzelne Angaben bezüglich der Größe dN/dt entnehmen, es fehlt jedoch an experimentellen Unterlagen, die einen geschlossenen quantitativen Zusammenhang zwischen Temperatur T des Auffängers, Einfallsdichte n_+ und Kondensationsgeschwindigkeit dN/dt zu erkennen geben.

Zur Behandlung dieses Problems wird im folgenden eine mit der Kondensationsgeschwindigkeit verknüpfte Größe a untersucht, deren Definition sich aus der Beziehung

$$dN/dt = (n_+ - n_-) = n_+ \cdot a \quad (1)$$

ergibt und die mit dem Ausdruck „Kondensationsfaktor“ gekennzeichnet werden soll*. (In Analogie zu n_+ bedeutet n_- die Zahl der je Zeit- und Flächeneinheit von der Kondensationsfläche remittierten Moleküle.)

Für $T \geq T_g$ ist demnach $a = 0$, während sich im Bereich $T < T_g$ a zwischen 0 und 1 bewegen kann und insbesondere von den Parametern T und n_+ abhängen wird.

2. Meßanordnung

2.1. Prinzip. Das benutzte Meßverfahren verwendet zwei gleichartige Kondensationsflächen K_1 und K_2 , die bezüglich einer Dampfquelle symmetrisch angeordnet und einander eng benachbart sind.

* Von dem Faktor a ist der häufig benutzte Kondensationskoeffizient α zu unterscheiden, der den Bruchteil der überhaupt kondensierten, also nicht elastisch reflektierten Moleküle angibt. α ist für die meisten Metalle identisch 1, auch wenn $T \geq T_g$ gilt.

Diese Flächen können während definierter Zeiten einem — nahezu in Richtung der Flächennormalen auftreffenden — Dampfstrahl ausgesetzt werden.

Während K_1 über die ganze Länge L auf einer festen Temperatur gehalten wird, ist an K_2 ein lineares Temperaturgefälle $T_2(x) = T_1 + cx$ in Längsrichtung angelegt. Verfolgt man nun die Schichtdicken d_1 bzw. d_2 der nach einer gewissen Zeit auf K_1 bzw. an verschiedenen Orten x der Fläche K_2 kondensierten Substanz — beispielsweise mit Hilfe eines geeigneten Interferenzverfahrens —, so läßt sich aus dem Verhältnis von $d_2(x)/d_1$ wegen

$$\frac{d_2(x)}{d_1(x)} = \frac{a_2 \{T(x); n_+\}}{a_1} \quad (2)$$

der Quotient $a_2(T)/a_1$ der zugeordneten Kondensationsfaktoren a_1 und a_2 ermitteln.

Wird weiterhin T_1 so niedrig gehalten, daß $a_1 = 1$ gilt, so erhält man im gesamten Temperaturbereich $T_2(0) \leq T \leq T_2(L)$

$$a_2(T; n_+) = \frac{d_2(x)}{d_1(x)}. \quad (3)$$

Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß bei einheitlichen Versuchsbedingungen der Kondensationsfaktor in einem weiten Temperaturbereich gleichzeitig gemessen werden kann. Weiterhin besitzt der von der Dampfquelle emittierte Molekularstrom eine gewisse, vom Neigungswinkel abhängige Intensitätsverteilung. Die Einfallsdichte an verschiedenen Orten x des Auffängers K ist also unterschiedlich und ergibt außerdem die Abhängigkeit $a_2(n_+)$ in einem gewissen Bereich Δn_+ im Rahmen der gleichen Messung. Die Gültigkeit der Gl. (2) und (3) ist an die folgenden Voraussetzungen geknüpft:

a) Strenge Proportionalität zwischen Schichtdicke d und Anzahl $(n_+ - n_-)$ der kondensierten Moleküle. Bei Benutzung des erwähnten Interferenzverfahrens verschärft sich diese Bedingung auf Proportionalität bezüglich optischer Dicke nd .

b) $a_1(T_1; n_+) = 1$.

2.2. Aufbau. Die verwendete Meßanordnung ist schematisch in Fig. 1 dargestellt. Die Dampfquelle besteht aus einem allseitig geschlossenen, strahlungsbeheizten Behälter (Graphit oder Molybdän), der lediglich in der Mitte des abnehmbaren Deckels eine kleine Öffnung zum Austritt des Dampfes enthält. Durch diese Anordnung ist die Einstellung des der Tiegeltemperatur zugeordneten Gleichgewichtsdruckes innerhalb des Behälters gewährleistet. Außerdem läßt sich durch entsprechende Formgebung der Austrittsöffnung die Knudsen'sche \cos -Verteilung der austretenden Dampfstrahlintensität erreichen [8], so daß quantitative

Angaben über die Größe n_+ möglich sind. Zur Unterdrückung eines eventuellen Streuuntergrundes ist die gesamte Tiegelanordnung mit einer wassergekühlten Haube umgeben, deren Deckplatte eine verschließbare Öffnung zum Durchtritt des Dampfes enthält.

Als Kondensationsflächen K_1 und K_2 dienen zwei auf ihrer Oberfläche polierte Eisenplatten, die eng benachbart und zur Symmetrieachse der Dampfquelle symmetrisch angeordnet sind. Die Platte K_1 ist mit einem wassergekühlten Kupferkörper (3) wärmeleitend verbunden. K_2 steht nur an einem Ende in Kontakt mit der Kupferplatte, das andere Ende ist mit einem Heizblech (4) versehen. Auf diese Weise ist es möglich, K_1 während des Meßvorganges auf einer Temperatur T_1 von etwa 40°C zu halten, während durch Heizung des Bleches (4) die Platte K_2 ein lineares Temperaturgefälle erhält. Zur Temperaturmessung sind in K_2 dicht oberhalb der Kondensationsfläche vier Ni-NiCr-Thermoelemente eingelassen, deren Thermospannungen zuvor an den Erstarrungspunkten der Elemente Sn und Zn kontrolliert wurden. Die ganze Anordnung befindet sich unterhalb einer auf einen Enddruck von 10^{-5} Torr evakuierbaren Glashaube.

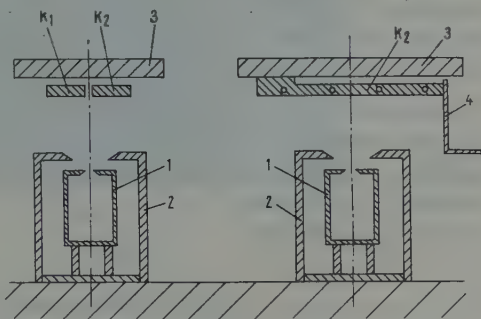


Fig. 1. Anordnung zur Messung des Kondensationsfaktors

Zur Überprüfung der Voraussetzung a) wurde zunächst für eine der benutzten Testsubstanzen (SiO) die Konstanz des Verhältnisses ρ/n von Dichte und Brechungsindex der aufgedampften Schicht für niedrige Temperaturen untersucht und innerhalb des benutzten n_+ -Intervalls bestätigt gefunden*. Darüber hinaus erfolgte eine Kontrolle des Brechungsindex n an Schichten der gleichen Substanz, die bei Auffänger-

* Die Überprüfung erfolgte unter Benutzung der Beziehung

$$n d_0 = C \sqrt{\frac{M}{2\pi R T}} \cdot p_D \cdot \left(\frac{n}{\rho}\right) \quad (4)$$

zwischen optischer Schichtdicke $n d$ und Dampfdruck p_D . (C bedeutet eine von der Geometrie der Anordnung abhängige Konstante.) Nach eingehender Untersuchung des Dampfdruckverlaufes [9] wurde p_D durch Wahl der Ofentemperatur T variiert. Bei allen Versuchen erhielt der Quotient (n/ρ) den gleichen Betrag $1,02 \pm 0,04 \text{ cm}^3/\text{g}$. Bei einem gemessenen Brechungsindex von $n = 2,10 \pm 0,05$ folgt daraus für die Dichte $\rho = 2,06 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$ in Übereinstimmung mit der Dichte ρ_0 für die kompakte Substanz SiO von $\rho_0 = 2,15 \text{ g/cm}^3$.

temperaturen zwischen 300 und 400° C kondensiert worden waren. Die erhaltenen Ergebnisse mit $n = 2,10 \pm 3\%$ stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit mit denjenigen der bei niedrigen Temperaturen kondensierten Schichten überein.

Um die weitere Voraussetzung b), nämlich $a(T_1 = 40^\circ \text{C}) = 1$ zu prüfen, wurde in mehreren Versuchen eine ausgewogene Menge der Testsubstanz SiO bei Dampfdrucken zwischen 0,1 und 0,3 Torr vollständig verdampft. Als Auffänger diente eine dünne Aluminiumfolie, die sich unterhalb der auf einer Temperatur von 40° C gehaltenen Kondensationsfläche K_1 befand. Die an der Folie durch Wägung gemessenen Kondensatmengen bestätigen unter Berücksichtigung der Dampfdichte Verteilung und des maximalen Öffnungswinkels φ_0 innerhalb der Meßgenauigkeit von etwa 3 % den geforderten Wert $a_1(40^\circ \text{C}) = 1$.

Eine weitere Bestätigung der Voraussetzung b) ergibt sich für die hier untersuchten Substanzen durch Extrapolation der gemessenen Funktion $a = f(T_2)$ auf die Vergleichstemperatur T_1 . Die daraus erschlossene Abweichung $a(T_1) = 1 - \delta$ liegt lediglich im Gebiet um $\delta = 0,01$ (vgl. Abschn. 4).

3. Meßvorgang

Die Untersuchung des Kondensationsfaktors a in Abhängigkeit von Temperatur und Dampfdichte erfolgte unter Benutzung der Testsubstanzen SiO und B_2O_3 , deren Dampfdrucke eingehend gemessen worden sind [9].

Zur Vorbehandlung wurden die Kondensationsflächen nach einem Ausglühprozeß bei Temperaturen von 300 bis 400° C mit einer dünnen Grundschrift von etwa 1000 Å Dicke vorbedampft. Hierzu diente bereits die für die eigentliche Messung vorgesehene Testsubstanz, so daß stets eine gleichförmige und — abgesehen von einer eventuellen Restgasbedeckung — definierte Kondensationsfläche zur Verfügung stand. Anschließend erhielt die Platte K_2 das gewünschte Temperaturgefälle mit Maximaltemperaturen zwischen 300 und 700° C, während K_1 durch Kühlung über die ganze Länge auf die Vergleichstemperatur $T_1 = 40^\circ \text{C}$ gebracht wurde.

Das Aufdampfen der eigentlichen Meßschicht erfolgte nach Erreichen der Gleichgewichtstemperatur auf den Kondensationsflächen und im Verdampfertiegel. Durch Wahl der Ofentemperatur war es unter Berücksichtigung der Dampfdruckkurve möglich, die gewünschte Einfalldichte n_+ vorzugeben. Den benutzten Dampfdrucken innerhalb des Tiegels im Bereich $p_D = 0,01 \dots 2,0$ Torr entsprach bei einer Tiegelöffnung von etwa $2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ und einem Abstand von $r_0 = 40 \text{ mm}$

zwischen Dampfquelle und Auffänger eine maximale Einfallsdichte von $n_+^0 \approx 5 \cdot 10^{14} \dots 8 \cdot 10^{16}$ Dampfmolekülen je sec und cm^2 .

Die Meßzeiten wurden so gewählt, daß im Mittel Schichtdicken von 1 bis 3μ zur Verfügung standen.

Fig. 2 zeigt die unter den genannten Bedingungen mit SiO bedampften Auffängerplatten bei senkrechter Beleuchtung mit monochromatischem Licht. An Hand der Versetzungen der zugeordneten Interferenz-

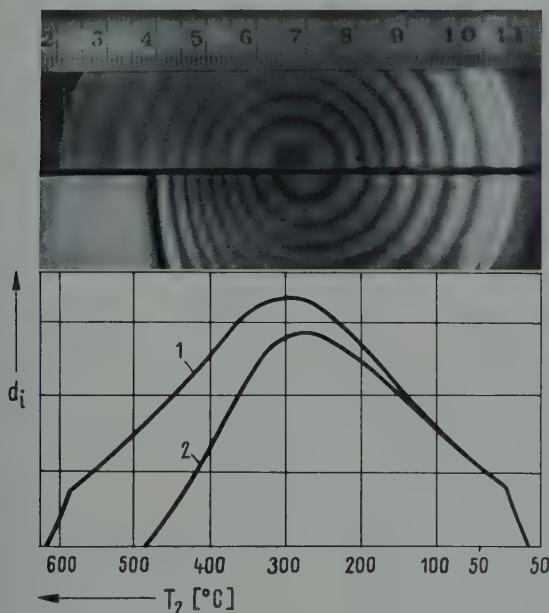


Fig. 2. Kondensierte Schichten auf gekühlter und teilweise erhitzter Kondensationsfläche

ringe läßt sich deutlich auf der erhitzten Kondensationsfläche die Abweichung vom normalen Dickenverlauf erkennen. Die unterhalb dargestellte numerische Auswertung* gibt die Dickenverteilung an beiden Aufdampfschichten wieder.

Auf diese Weise wurden für jede Substanz mehrere Proben jeweils mit unterschiedlichen Einfallsdichten n_+ und Maximaltemperaturen $T_2(L)$ hergestellt. Bei einigen Versuchen erfolgte die Aufdampfung nach Abdecken der einen Plattenhälfte mit Hilfe einer Blende. Die auf diese Weise erhaltene scharfe Schichtkante zeigte deutlich, daß auch bei höheren Temperaturen keine Verschiebung der Dickenverteilung zufolge erhöhter Oberflächenbeweglichkeit der kondensierten Moleküle stattfindet.

* Nähere Angaben finden sich unter [8].

4. Meßergebnisse

4.1. *Kondensationsfaktor von SiO.* Durch Analyse der in Fig. 2 dargestellten Proben wurde zunächst gemäß Gl. (3) für vorgegebene Temperaturen T_i der Kondensationsfaktor $a = f(n_+; T_i)$ als Funktion der Einfallsdichte n_+ bestimmt (Fig. 3).

Die Ermittlung der Werte n_+ war sowohl an Hand von Dampfdruck p_D und Intensitätsverteilung $g(\varphi)$, wie auch durch Messung von Dichte ρ^* , Brechungsindex n und Versuchszeit Δt möglich. Die nach beiden Methoden errechneten Werte stimmen befriedigend überein.

Aus Fig. 3 läßt sich für vorgegebene Einfallsdichten n_+ die Temperaturabhängigkeit $a = f(T; n_{+i})$ des Kondensationsfaktors gewinnen. Trägt man auf der Ordinate den Komplementärwert $(1-a)$, d. h. den „Reflexionsfaktor“ und auf der Abszisse die reziproke absolute

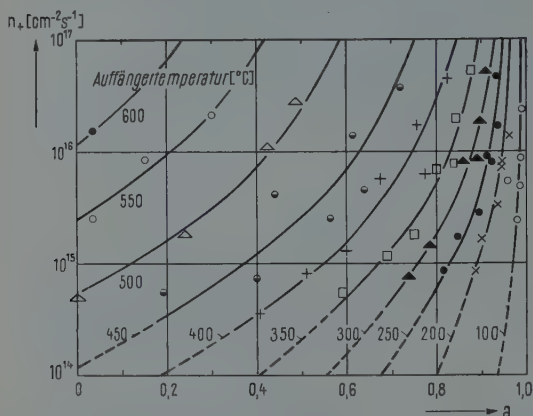


Fig. 3. Kondensationsfaktor in Abhängigkeit von Einfallsdichte n_+ für SiO

Temperatur $1/T$ auf, so ergibt sich die in Fig. 4 dargestellte Geradenschar.

Den Reflexionsfaktor kann man auch durch den Quotienten

$$(1-a) = n_-/n_+ \quad (5)$$

ausdrücken.

Es ist auf Grund von Fig. 4 also möglich, die Größe n_- durch das Exponentialgesetz

$$n_- = C(n_+) e^{-\frac{E}{RT}} \quad (6)$$

zu beschreiben. Der Faktor E im Exponenten besitzt die Dimension einer Energie und kann dem Betrage nach aus der Steigung der in Fig. 4 dargestellten Geradenschar gewonnen werden. Innerhalb des Temperaturbereiches $T < 360^\circ \text{C}$ ergibt sich:

$$E_1 = 4320 \text{ cal/Mol.}$$

Für Temperaturen $T > 360^\circ \text{C}$ ist E eine Funktion der Einfallsdichte n_+ und durchläuft den Bereich

$$E_2 = 5300 \dots 9150 \text{ cal/Mol,}$$

wenn sich n_+ in dem Intervall

$$n_+ = 2 \dots 600 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$$

bewegt.

* Gemessen an der kompakten Substanz.

Der Zusammenhang zwischen Grenztemperatur T_g für fortschreitende Kondensation und Einfallsdichte n_+ läßt sich unmittelbar an Hand der aufgedampften Proben ermitteln, wenn man den Fußpunkt der Dickenverteilungskurve 2 berücksichtigt (vgl. Fig. 2).

Dasselbe Ergebnis findet man an Hand der Schnittpunkte, welche die in Fig. 4 eingetragenen Geraden mit der Horizontalen $(1-a) = 1$ bilden.

Wie Fig. 5 zeigt, liegen die ermittelten Grenztemperaturen T_g weit unterhalb der zugeordneten Verdampfungstemperaturen T . Beispielsweise entspricht einer Einfallsdichte von $n_+ = 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ etwa eine Grenztemperatur $T_g = 550^\circ \text{ C}$. Die zugeordnete Verdampfungstemperatur würde jedoch unter Berücksichtigung der entsprechenden Dampfdruckkurve bei $T = 940^\circ \text{ C}$ liegen.

Auch der Verlauf der Funktion $T_g = f(n_+)$ weicht wesentlich von demjenigen der Dampfdruckkurve ab und nähert sich bezüglich der Steigung diesem erst für sehr hohe Einfallsdichten n_+ (vgl. Fig. 5).

Durch Einsetzen der Grenztemperatur in Gl. (6) ergibt sich die Form

$$n_- = n_+ e^{\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T} \right)}. \quad (7)$$

4.2. Kondensationsfaktor von B_2O_3 .

Analog zu der in Abschn. 4.1 beschriebenen Weise wurde auch für B_2O_3 zunächst die Abhängigkeit $a = f(n_+; T_i)$ des Kondensationsfaktors a von der Einfallsdichte n_+ durch Analyse der in Fig. 2 dargestellten Proben bestimmt (Fig. 6).

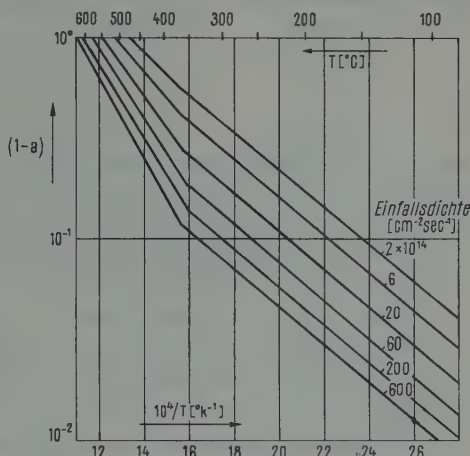


Fig. 4. Temperaturabhängigkeit des „Reflexionsfaktors“ $(1-a)$ für SiO

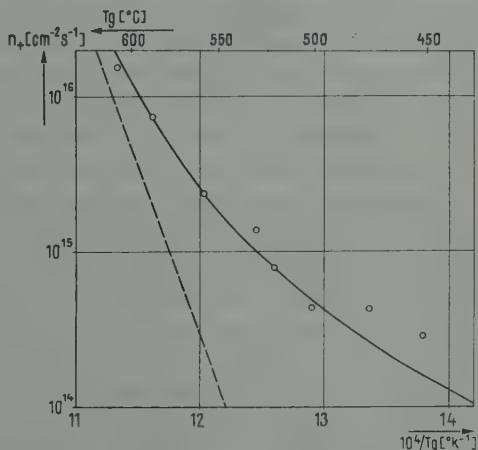


Fig. 5. Grenztemperatur T_g in Abhängigkeit von Einfallsdichte n_+ für SiO . o Unmittelbare Messung; — nach Fig. 4; ---- Steigung der Dampfdruckkurve für SiO (parallel verschoben)

Im Gegensatz zu den mit SiO erhaltenen Ergebnissen (Fig. 3) fällt jedoch α zunächst mit wachsender Einfallsdichte n_+ ab und bewegt sich

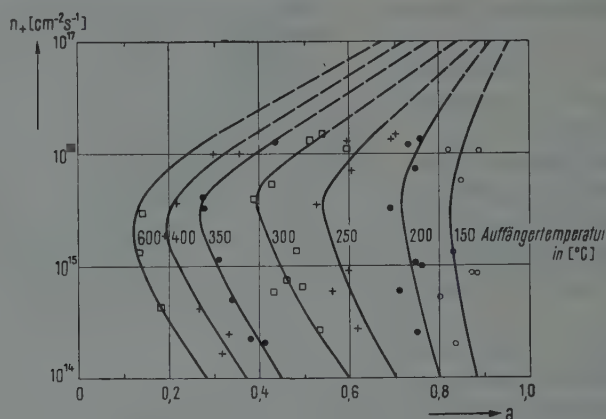


Fig. 6. Kondensationsfaktor α in Abhängigkeit von Einfallsdichte n_+ für B_2O_3

erst nach Überschreiten eines Minimums in Richtung höherer Werte. Dieser Verlauf ist um so deutlicher ausgeprägt, je höher die Temperatur der Auffängerfläche liegt.

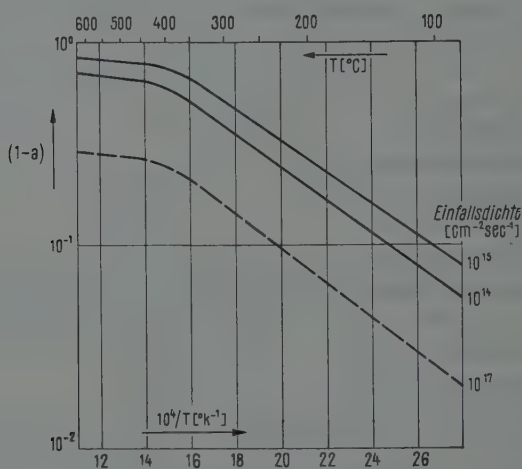


Fig. 7. Temperaturabhängigkeit des Reflexionsfaktors $(1-\alpha)$ für B_2O_3

Die Temperaturabhängigkeit des Reflexionsfaktors zeigt gleichfalls ein andersartiges Verhalten (Fig. 7).

Während im Gebiet $T < 350^\circ \text{C}$ die durch Gl. (6) definierte Energie E

$$E_1 = 4050 \text{ cal/Mol}$$

nur geringfügig unter dem entsprechenden Wert für SiO liegt, sinkt für Temperaturen $T > 400^\circ \text{C}$ die entsprechende Energie auf etwa

$$E_2 = 900 \text{ cal/Mol}$$

ab.

5. Diskussion

Die im vorhergehenden beschriebenen Untersuchungen erstrecken sich auf die Ermittlung der Kondensationsgeschwindigkeit, insbesondere des Kondensationsfaktors a von Dämpfen auf arteigener Unterlage. Dabei wird zunächst angenommen, daß die untersuchten Substanzen SiO und B_2O_3 in der Dampfphase undissoziiert und monomolekular vorliegen. Für die Stabilität beider Molekülsorten sprechen Untersuchungen, die von WARTENBERG [10] sowie PORTER u. Mitarb. [11] für SiO und von SPEISER u. Mitarb. [12] für B_2O_3 vorgenommen worden sind. Auf Grund der Arbeiten von PORTER kann man für das monomolekulare SiO in der Dampfphase eine gegenüber dem Komplex Si_2O_2 wesentlich größere Häufigkeit annehmen. Inwieweit eine Abweichung von der Einfachheit der Moleküle bei B_2O_3 auftritt, ist nicht mit Sicherheit bekannt. In jedem Fall wäre lediglich eine Korrektur der angegebenen Dampfdrucke bzw. Einfallsdichten mit dem Faktor $1/\sqrt{k}$ bzw. $1/k$ erforderlich, wenn k die Multiplizität der Molekularkomplexe bezeichnet. Der während der Messungen verbliebene Restgasdruck lag im Gebiet um 10^{-5} Torr. Es stimmen also die Versuchsbedingungen mit denjenigen überein, wie sie bei technischen Aufdampfprozessen vorliegen, d. h. die Kondensationsfläche weist eine gewisse Restgasbedeckung auf, die aus der Einfallsdichte der Restgasmoleküle von einigen $10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ resultiert.

Nach diesen Vorbemerkungen können die erhaltenen Meßergebnisse näher beschrieben und weitergehende Deutungen versucht werden.

Als wesentlichstes Ergebnis ist wohl gemäß Gl. (6) der exponentielle Zusammenhang zwischen Auffängertemperatur T und Reflexionsfaktor n_-/n_+ anzusehen. Die aus der Steigung der Geradenscharen ermittelten Energien lassen auf die Beteiligung entsprechender Bindungsenergien während des Kondensationsvorganges schließen. Daß es sich dabei nicht um die Energien der im kompakten Molekülverband gebundenen Teilchen handeln kann, liegt auf der Hand, wenn man die ermittelten Werte von 4,3 ... 9,15 bzw. 4,0 kcal/Mol mit den zugeordneten Verdampfungswärmen von $Q = 95,4$ (SiO) bzw. 78,7 (B_2O_3) kcal/Mol vergleicht. Eine solche Übereinstimmung kann auch nicht erwartet werden. KOSSEL [13] und STRANSKY [14] haben in ihrer Theorie des Verdampfungsvorganges bereits darauf hingewiesen, daß die verfügbare Bindungsenergie an verschiedenen Stellen der Kondensationsfläche je nach der Zahl der nächsten Nachbarn durchaus verschieden sein kann

[vgl. die Stellen (a), (b), ..., (w) in Fig. 8]. Die Verdampfung eines Atoms oder Moleküls bei (w) — dem sog. Orte des „wiederholbaren Schritts“ — erfolgt daher nicht unmittelbar, sondern ist über den Weg (w) — (b) — (a) zu erwarten. Den gleichen Weg, nur in umgekehrter Richtung, muß man für den Kondensationsvorgang annehmen. Unter den einfallenden Molekülen n_+ sind die an Orten (a) gebundenen die zahlreichsten.

Wegen der Kleinheit der Bindungswärme ist dort auch die mittlere Verweilzeit am geringsten, d.h. die remittierten Moleküle n_- rühren in überwiegender Zahl von solchen Orten (a) mit nur einem nächsten Nachbarn her. Ein weiterer Umstand kann hinzukommen: verdampft die

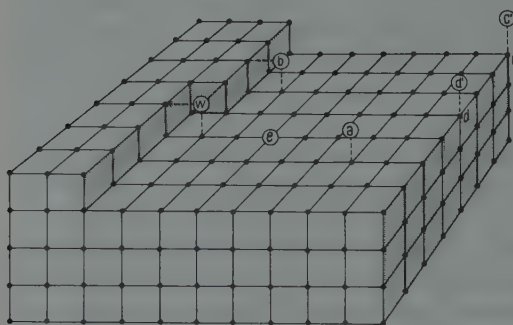


Fig. 8. Orte verschiedener Bindungsenergie am Beispiel eines einfach-kubischen Kristalls (nach H. MAYER)

Substanz nicht monomolekular, sondern assoziiert zu höheren Molekülkomplexen, so wird wegen sterischer Behinderung der Einbau der adsorbierten Partikel erschwert, die anfängliche Adsorptionsenergie vermindert werden. Ein ähnlicher Einfluß ist seitens adsorbierter Restgasmoleküle denkbar.

Anders verhält es sich mit der Grenztemperatur für fortschreitende Kondensation: hier sind für das Einsetzen der fortschreitenden Kondensation solche Zentren an adsorbierten Molekülgruppen verantwortlich, die neu auftreffende Moleküle besonders fest zu binden vermögen. Da auf der Kondensationsfläche höhere Molekülkomplexe mit wachsender Einfallsdichte häufiger vorkommen, sollte man auch ein gleichsinniges Anwachsen der mittleren Bindungsenergie annehmen. Einen entsprechenden Verlauf zeigen die Meßergebnisse in Fig. 5. Für die höchsten Einfallsdichten weist die Kurve eine Steigung auf, die nahezu auf die Verdampfungswärme von SiO mit $Q = 95,4$ kcal/Mol führt.

Ein ähnliches Verhalten der Grenztemperatur wurde von OPITZ [6] bei der Untersuchung verschiedener Metaldämpfe gefunden.

Kehren wir noch einmal zu den in Fig. 4 und 7 dargestellten Meßergebnissen zurück, so fällt der Knick in dem Funktionsverlauf $\log(1 - a) = f(1/T)$ bei Temperaturwerten um 360°C auf. Der damit verbundene Sprung der zugeordneten und als primäre Bindungswärmen gedeuteten Energiewerte dürfte auf Strukturumwandlungen der Unterlage beruhen, wie sie z.B. für SiO bei erhöhten Temperaturen [15] gemessen wurden. Ähnlich liegen die Verhältnisse für B_2O_3 , dessen Transformationspunkt sich in der Nähe der beobachteten „Knicktemperatur“ befindet.

Die Abhängigkeit des Kondensationsfaktors von der Einfallsdichte $a = f(n_+)$ zeigt für SiO (Fig. 3) einen mit n_+ ansteigenden Verlauf. Bei näherer Betrachtung stellt sich jedoch heraus, daß die Zahl n_- der remittierten Moleküle gleichfalls mit n_+ zunimmt. Im Falle des B_2O_3 (Fig. 6) ist diese Zunahme von n_- so stark, daß $a = 1 - \frac{n_+}{n_-}$ zunächst absinkt und erst nach Überschreiten des Minimums bei $n_+ \approx 3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ wieder ansteigt. Offensichtlich werden also die Wachstumsstellen [w] in Fig. 8] so rasch besetzt, daß im letztgenannten Fall mit vermehrter Einfallsdichte die Zahl der locker adsorbierten Moleküle kleiner Verweilzeit zunächst stark zunimmt. Dieses Verhalten ändert sich erst, wenn bei weiterer Steigerung von n_+ die Bildungswahrscheinlichkeit höherer Molekülkomplexe mit großer Bindungsfestigkeit spürbar wird. In welchem Ausmaß die angestellten Überlegungen der Wirklichkeit entsprechen, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Immerhin ist mit den genannten Vorstellungen eine qualitative Deutung der gemessenen Kondensationsgeschwindigkeiten möglich.

Herrn Professor Dr. R. JAECKEL möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine Unterstützung während der Durchführung herzlich danken. Mein Dank gilt ferner Herrn Direktor Dr. A. SIEMENS und Herrn Dr. W. HÄNLEIN für die Bereitstellung der notwendigen Hilfsmittel und für wertvolle Diskussionen. Frau L. DENK danke ich für die Ausführungen zahlreicher Versuchsbedampfungen.

Literatur

- [1] KNUDSEN, M.: Ann. Physik **50**, 472 (1916). — [2] WOOD, R.W.: Phil. Mag. **32**, 364 (1916). — [3] MAYER, H.: Vakuum-Technik **4**, S. 1—5. 1955. — [4] FRENKEL, J.: Z. Physik **26**, 117 (1924). — [5] COCKCROFT, J.D.: Proc. Roy. Soc. Lond. **119**, 293 (1928). — [6] OPITZ, W.: Z. Physik **135**, 1—12 (1953). — [7] DEVIENNE, F.M.: Vacuum **3**, 392—397 (1953). — [8] GÜNTHER, K.-G.: Z. angew. Phys. (erscheint demnächst). — [9] GÜNTHER, K.-G.: Glastechn. Ber. (erscheint demnächst). [10] WARTENBERG, H. v.: Z. Elektrochem. **53**, 343 (1949). — [11] PORTER, F.R., W.A. CHUPKA and M.G. INGRAM: J. Chem. Phys. **23**, 216 (1955). — [12] SPEISER, R., S. NAIDITCH and H.L. JOHNSTON: J. Amer. Chem. Soc. **72**, 2578—2580 (1950). — [13] KOSSEL, W.: Phys. Z. **29**, 553 (1928). — [14] STRANSKI, J.N.: Z. phys. Chem. **136**, 259 (1928). — [15] HASS, G.: J. Amer. Ceram. Soc. **33**, 353 (1950).

Aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt

Über den Verlauf des Brechungsindex und der Dielektrizitätskonstante im Bereich des Inversionsspektrums (Mikrowellenspektrums) von NH_3 bei Drucken zwischen 10^{-3} und 1 Torr unter besonderer Berücksichtigung der Linie $J = 3 \ K = 3$

Von

HORST BAYER

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 21. August 1957)

Ausgehend von der Theorie der Stoßverbreiterung von Spektrallinien nach WEISSKOPF und VAN VLECK wird ein Ausdruck für den Realteil des (komplexen) Brechungsindex und der Dielektrizitätskonstante für ein quantenmechanisches System hergeleitet. Die Endformel wird auf das Inversionsspektrum von NH_3 angewandt. Es zeigt sich, daß etwa im Bereich zwischen 10^{-3} und 1 Torr die Dielektrizitätskonstante innerhalb der Breite einer Inversionslinie im wesentlichen nur von dem Beitrag dieser Linie bestimmt wird und das von den anderen Linien herrührende Zusatzglied vernachlässigbar klein ist. Um die Dispersions- mit der Absorptionskurve vergleichen zu können, wird der Verlauf der Absorptionskonstante innerhalb der betrachteten Inversionslinie angegeben.

Die zahlenmäßige Auswertung erfolgt am Beispiel der intensivsten Linie $J = 3 \ K = 3$. Zwischen 10^{-3} und 1 Torr ergeben sich zwei druckunabhängige Extremwerte der Dispersionskurve, die in erster Näherung dem Betrage nach gleich sind und den Zahlenwert

$$|\varepsilon - 1|_{\text{max, min}} = 8,0 \cdot 10^{-5} \quad \text{bzw.} \quad |n - 1|_{\text{max, min}} = 4,0 \cdot 10^{-5}$$

bei $T = 293^\circ \text{K}$ besitzen. Die zur Prüfung der Theorie ausgerechnete Absorptionskonstante $\alpha = 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ stimmt mit den Angaben und Experimenten anderer Autoren gut überein. Da die Linienbreite mit abnehmendem Druck (p) kleiner wird, die Extremwerte aber konstant bleiben, wächst die Steilheit der Dispersionskurve in Linienzentrum proportional p^{-1} .

Die Temperaturabhängigkeit der Absorption und Dispersion wird mit Hilfe einer einfachen Näherungstheorie abgeschätzt. Man findet, daß bei konstantem Druck die Absorption und damit auch die Steilheit der Dispersionskurve mit abnehmender Temperatur ansteigt.

Die Grenzen der Theorie, die durch das Wirksamwerden der Doppler-Verbreiterung, der Linienverbreiterung infolge von Stößen an den Gefäßwänden, der magnetischen Hyperfeinstruktur und des Sättigungseffektes gegeben sind, werden zahlenmäßig abgeschätzt. Ein Anhang über die Berechnung der Lage der Rotationsniveaus und die Ermittlung der Zustandssumme beschließt die Arbeit.

Während über den Verlauf des Absorptionskoeffizienten im Bereich des Inversionsspektrums von NH_3 mehrere theoretische und experimentelle Untersuchungen durchgeführt worden sind, liegen über das Verhalten der Dielektrizitätskonstante in diesem Bereich kaum quantitative Angaben vor. Es lag daher nahe, die Theorie von WEISSKOPF und VAN VLECK [1], die einen mit dem Experiment gut übereinstimmenden Wert des Absorptionskoeffizienten liefert, für die Untersuchung des Verhaltens des Realteils des komplexen Brechungsindex $n = n - i\kappa$ zugrunde zu legen. Die im folgenden entwickelte Theorie gilt für Druckbereiche, in denen die Verbreiterung der Resonanzlinien allein durch die gegenseitigen Stöße der Moleküle bedingt wird und alle übrigen linienverbreiternden Effekte, insbesondere die Doppler-Verbreiterung, hiergegen vernachlässigt werden können. Das ist etwa bis zur Größenordnung von 10^{-3} Torr erlaubt. WEISSKOPF und VAN VLECK berechneten für ein Molekül mit elektrischem Dipolmoment die Auslenkung r unter Einwirkung einer elektrischen Feldstärke $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 e^{i\omega t}$ und Berücksichtigung der desorientierenden Wirkung der molekularen Stöße nach der klassischen Oszillatortheorie:

$$r(t) = \frac{e}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \times \left\{ \begin{aligned} &\times \left[1 - \frac{(\omega_0 + \omega)\omega}{2\omega_0^2[1 - i\tau(\omega_0 - \omega)]} + \frac{[\omega_0 - \omega]\omega}{2\omega_0^2[1 + i\tau(\omega_0 + \omega)]} \right] \mathcal{E}_0 e^{i\omega t} \star \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

(e = elektrische Ladung des Oszillators, m = Masse des Oszillators, t = Zeitkoordinate, \mathcal{E} = Vektor der elektrischen Feldstärke, ω_0 = Eigenkreisfrequenz des Oszillators, ω = Kreisfrequenz des äußeren Wechselfeldes, τ = mittleres Zeitintervall zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen, $i = \sqrt{-1}$).

Bei Herleitung dieser Formel wurde vorausgesetzt, daß die Dauer eines Stoßes τ , klein gegenüber der Zeit einer Schwingung des elektromagnetischen Feldes ist, so daß die Feldstärke am Ort des Zusammenstoßes während der Stoßdauer als konstant angenommen werden kann. Diese Annahme ist für die Mikrowellenfrequenzen im Bereich des Inversionsspektrums gut erfüllt.

Mit (1) erhält man den Real- und Imaginärteil des Brechungsindex in bekannter Weise. Setzt man

$$\mathcal{D} = \epsilon \mathcal{E} = \mathcal{E} + 4\pi \mathfrak{P} \quad (2)$$

(\mathcal{D} = Vektor der Verschiebungsdichte, ϵ = komplexe relative Dielektrizitätskonstante, \mathfrak{P} = elektrische Polarisation),

* Mit Rücksicht auf die vorliegende Literatur über die klassische und wellenmechanische Behandlung von Absorptionslinien sind alle Gleichungen (nicht-rational) in einer Form geschrieben, welche die Benutzung des symmetrischen Gaußschen CGS-Systems gestattet.

so wird wegen $\mathfrak{B} = N e r(t)$ (N = Anzahl der Oszillatoren pro Volumeneinheit)

$$\epsilon = 1 + 4\pi \frac{N e r(t)}{\mathfrak{E}(t)}. \quad (3)$$

Nun ist

$$\epsilon = n^2 = (n - i\kappa)^2 \quad (4)$$

(n = Realteil des Brechungsindex n , κ = Imaginärteil des Brechungsindex n), so daß unter der Voraussetzung $n \approx 1$ und $\kappa \ll 1$

$$\kappa = \frac{\epsilon^* - \epsilon}{4i} \quad \text{und} \quad n^2 - 1 = \frac{\epsilon + \epsilon^*}{2} - 1 \approx 2(n - 1) \quad (5)$$

ist. Hierbei ist die Amplitudenschwächung und Dispersion der elektromagnetischen Welle bei Fortpflanzung in der positiven x -Richtung gemäß der Formel

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 e^{i(\omega t - \frac{\omega}{c} n x)} \quad (6)$$

gegeben. Mit (1) und (5) erhält man also die Weisskopf-van Vleckschen Formeln in der Gestalt

$$\kappa = \frac{\pi N e^2}{\omega m} \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \left[\frac{\frac{1}{\tau}}{\left(\frac{1}{\tau} \right)^2 + (\omega - \omega_0)^2} + \frac{\frac{1}{\tau}}{\left(\frac{1}{\tau} \right)^2 + (\omega + \omega_0)^2} \right] \quad (7)$$

$$n - 1 = \frac{2\pi N e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \left[1 - \frac{\frac{1}{2} \left[\frac{\omega}{\omega_0} + \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \right]}{\tau^2 \left[(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{1}{\tau} \right)^2 \right]} + \frac{\frac{1}{2} \left[\frac{\omega}{\omega_0} - \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \right]}{\tau^2 \left[(\omega + \omega_0)^2 + \left(\frac{1}{\tau} \right)^2 \right]} \right]. \quad (8)$$

Der Zusammenhang zwischen dem Imaginärteil κ des Brechungsindex und dem Intensitätsschwächungskoeffizienten α in cm^{-1} ist dann gegeben durch

$$\alpha = 2 \cdot \frac{\omega}{c} \kappa \quad (\text{mit } c = \text{Lichtgeschwindigkeit}), \quad (9)$$

während sich die Dielektrizitätszahl ϵ , d.h. der Realteil der komplexen relativen Dielektrizitätskonstante entsprechend der Formel

$$\epsilon = \text{Re}(\epsilon) = \frac{\epsilon + \epsilon^*}{2} = n^2 - \kappa^2 \approx 1 + 2(n - 1) \quad (10)$$

ergibt.

Die quantenmechanische Dispersionsformel und ihre Anwendung auf das NH_3 -Molekül

Aus der klassischen Dispersionsformel (8) läßt sich der quantenmechanisch gültige Ausdruck gewinnen, wenn man die folgende Substitution nach dem Korrespondenzprinzip ausführt [2]:

$$\frac{e^2}{m} \rightarrow \frac{8\pi^2 \nu_{ij} |\mu_{ij}|^2}{3\hbar}, \quad \omega_0 \rightarrow 2\pi \nu_{ij}, \quad \tau \rightarrow \frac{1}{2\pi [\Delta\nu]_{ij}}. \quad (11)$$

Hierbei ist h = Plancksches Wirkungsquantum, $\nu_{ij} = \frac{W_i - W_j}{h}$ = Übergangsfrequenz zwischen den beiden Energieniveaus W_i und W_j ($W_i > W_j$), μ_{ij} = Matrixelement des elektrischen Dipolmomentes für einen Übergang $i \rightarrow j$ und $[\Delta\nu]_{ij}$ = Halbwertsbreite der zum Übergang $i \rightarrow j$ gehörigen Spektrallinie.

Die Anzahl N_j der Teilchen in der Volumeneinheit, die sich in einem bestimmten Energieniveau W_j befinden, ist bei Annahme einer Boltzmannschen Besetzungswahrscheinlichkeit gegeben durch:

$$N_j = N \frac{g_j e^{-\frac{W_j}{kT}}}{\sum_j g_j e^{-\frac{W_j}{kT}}} \quad (12)$$

(g_j = statistisches Gewicht des Zustandes j , k = Boltzmannsche Konstante, T = absolute Temperatur).

Durch Einführung von (11) und (12) in (8) und Summierung über alle Niveaus ergibt sich

$$2(n-1) \approx \varepsilon - 1 = \frac{8\pi N}{3h} \frac{\sum_i \sum_j \frac{|\mu_{ij}|^2 \nu_{ij}}{(\nu_{ij})^2 - \nu^2} \left[1 - \frac{\frac{1}{2} \left[\frac{\nu}{\nu_{ij}} + \left(\frac{\nu}{\nu_{ij}} \right)^2 \right]}{1 + \left[\frac{\nu - \nu_{ij}}{(\Delta\nu)_{ij}} \right]^2} + \frac{\frac{1}{2} \left[\frac{\nu}{\nu_{ij}} - \left(\frac{\nu}{\nu_{ij}} \right)^2 \right]}{1 + \left[\frac{\nu + \nu_{ij}}{(\Delta\nu)_{ij}} \right]^2} \right] g_j e^{-\frac{W_j}{kT}}}{\sum_j g_j e^{-\frac{W_j}{kT}}} \quad (13)$$

Diese Formel ist auf das NH_3 -Molekül anzuwenden. Da Temperaturen, die wesentlich über $T = 300^\circ \text{K}$ hinausgehen, nicht betrachtet werden sollen, kann vorausgesetzt werden, daß nur das unterste Schwingungsniveau angeregt ist. Die Summation hat sich dann über die Gesamtheit der Rotationsniveaus mit den Quantenzahlen J und K des symmetrischen Kreises und alle Inversionsdubletts, in die jedes Niveau mit festem J - und K -Wert aufgespalten wird, zu erstrecken. Die Inversionsniveaus sollen durch den Index l gekennzeichnet werden, wobei eine Summation über l sich jeweils über zwei Werte — das untere und das obere Niveau des Dubletts — zu erstrecken hat. Mit dieser Bezeichnung der Indizes erhält man aus (13)

$$-1) \approx \varepsilon - 1 = \frac{8\pi N}{3h} \frac{\sum_J \sum_K \sum_l \sum_{J'} \sum_{K'} \sum_{l'} \frac{|\mu_{JKlJ'K'l'}|^2 \nu_{JKlJ'K'l'}}{(\nu_{JKlJ'K'l'})^2 - \nu^2} \times \frac{\sum_{J'} \sum_{K'} \sum_{l'} g_{J'K'l'} \times \left[1 - \frac{\frac{1}{2} \left[\frac{\nu}{\nu_{JKlJ'K'l'}} + \left(\frac{\nu}{\nu_{JKlJ'K'l'}} \right)^2 \right]}{1 + \left(\frac{\nu - \nu_{JKlJ'K'l'}}{(\Delta\nu)_{JKlJ'K'l'}} \right)^2} + \frac{\frac{1}{2} \left[\frac{\nu}{\nu_{JKlJ'K'l'}} - \left(\frac{\nu}{\nu_{JKlJ'K'l'}} \right)^2 \right]}{1 + \left(\frac{\nu + \nu_{JKlJ'K'l'}}{(\Delta\nu)_{JKlJ'K'l'}} \right)^2} \right] g_{J'K'l'} e^{-\frac{W_{J'K'l'}}{kT}}}{\sum_{J'} \sum_{K'} \sum_{l'} g_{J'K'l'} e^{-\frac{W_{J'K'l'}}{kT}}} \quad (14)$$

Da Übergänge zwischen Niveaus mit ungleichen J - und K -Werten Frequenzen zugeordnet sind, die sehr groß gegenüber den Inversionsfrequenzen $\nu_{JKlJKl'}$ sind, folgt hieraus sowie aus der speziellen Form des Zählers in (14), daß im Gebiet der Inversionsfrequenzen nur solche Übergänge einen merklichen Beitrag zur Dielektrizitätszahl liefern, die zu $\Delta J = 0$, $\Delta K = 0$ gehören. Die Summation in (14) kann daher in guter Näherung durch eine solche über J , K , l und l' ersetzt werden. Zur Durchführung der Summation über l und l' werde vorausgesetzt, daß

$$h\nu_{JKlJKl'} \ll kT \quad (15)$$

ist, was bis herab zu Temperaturen von etwa 50 °K gut erfüllt ist. Setzt man zur Abkürzung

$$\varphi_{JKlJKl'} = 1 - \frac{\frac{1}{2} \left[\frac{\nu}{\nu_{JKlJKl'}} + \left(\frac{\nu}{\nu_{JKlJKl'}} \right)^2 \right]}{1 + \left[\frac{\nu - \nu_{JKlJKl'}}{(\Delta\nu)_{JKlJKl'}} \right]^2} + \frac{\frac{1}{2} \left[\frac{\nu}{\nu_{JKlJKl'}} - \left(\frac{\nu}{\nu_{JKlJKl'}} \right)^2 \right]}{1 + \left[\frac{\nu + \nu_{JKlJKl'}}{(\Delta\nu)_{JKlJKl'}} \right]^2}, \quad (16)$$

so gilt

$$\nu_{JKlJKl'} = -\nu_{JKl'JKl} \quad \text{und} \quad \varphi_{JKlJKl'} = \varphi_{JKl'JKl}. \quad (17)$$

Setzt man außerdem noch

$$e^{-\frac{W_{JKl}}{kT}} = e^{-\frac{W_{JK}}{kT}} e^{-\frac{\Delta W_l}{kT}}, \quad (18a)$$

$$e^{-\frac{W_{JKl'}}{kT}} = e^{-\frac{W_{JK}}{kT}} e^{-\frac{\Delta W_{l'}}{kT}} \quad (18b)$$

und bedenkt, daß wegen $\frac{\Delta W_l}{kT} \ll 1$; $\frac{\Delta W_{l'}}{kT} \ll 1$

$$e^{-\frac{W_{JKl'}}{kT}} - e^{-\frac{W_{JKl}}{kT}} \approx e^{-\frac{W_{JK}}{kT}} \cdot \frac{h\nu_{JKlJKl'}}{kT} \quad (19)$$

ist, so kann man die Summation über die beiden zum gleichen J - und K -Wert gehörenden Inversionsniveaus ausführen. Bezeichnet man die zu einem bestimmten Rotationsniveau J , K gehörige Inversionsfrequenz mit $\nu_0(J, K)$, so ergibt sich unter Beachtung der Formeln (15) bis (19)

$$\left. \begin{aligned} & \sum_J \sum_K \sum_l \sum_{l'} \frac{|\mu_{JKlJKl'}|^2 \nu_{JKlJKl'}}{(\nu_{JKlJKl'})^2 - \nu^2} \varphi_{JKlJKl'} g_{JKl'} e^{-\frac{W_{JKl'}}{kT}} \\ & \approx \frac{h}{kT} \sum_J \sum_K \frac{|\mu_{JKJK}|^2 \nu_0^2(J, K)}{\nu_0^2(J, K) - \nu^2} \varphi_{JKJK} g_{JK} e^{-\frac{W_{JK}}{kT}} \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Eine entsprechende Auswertung der Summierung über l' ergibt für den Nenner unter Voraussetzung von (15)

$$\sum_J \sum_K \sum_{l'} g_{JKl'} e^{-\frac{W_{JKl'}}{kT}} \approx 2 \cdot \sum_J \sum_K g_{JK} e^{-\frac{W_{JK}}{kT}}. \quad (21)$$

Durch Einsetzen von (20) und (21) in die Dispersionsformel (14) erhält man somit bei Vernachlässigung der Glieder $K' \neq K$ und $J' \neq J$:

$$2(n-1) \approx \varepsilon - 1 \approx \frac{4\pi N}{3\hbar T} \frac{\sum_J \sum_K \frac{|\mu_{JK JK}|^2 v_0^2(JK)}{v_0^2(JK) - v^2} \varphi_{JK JK} g_{JK} e^{-\frac{W_{JK}}{\hbar T}}}{\sum_J \sum_K g_{JK} e^{-\frac{W_{JK}}{\hbar T}}} \quad (22)$$

Dies ist die Dispersionsformel, mit deren Hilfe sich der Verlauf des Realteils des Brechungsindex bzw. der Dielektrizitätszahl ε durch das ganze Mikrowellenspektrum hindurch errechnen läßt.

Zur quantitativen Auswertung von (22) ist es notwendig, die Werte für W_{JK} , $\mu_{JK JK}$, g_{JK} und $[\Delta\nu]_{JK}$ für das NH_3 -Molekül zu kennen. Die Rotationsenergie berechnet sich nach der Formel für den symmetrischen Kreisel gemäß

$$W_{JK} = \hbar [B J(J+1) + (A - B) K^2] \quad (23)$$

mit

$$A = \frac{\hbar}{8\pi^2 I_A}, \quad B = \frac{\hbar}{8\pi^2 I_B}.$$

I_A und I_B sind hierbei die beiden Hauptträgheitsmomente des NH_3 -Moleküls, und zwar ist [3], [4]

$$A = 1,89 \cdot 10^5 \text{ MHz}, \quad B = 2,98 \cdot 10^5 \text{ MHz}. \quad (24)$$

Die Matrixelemente der elektrischen Dipolübergänge sind [4]

$$|\mu_{JK JK}|^2 = \mu^2 \cdot \frac{K^2}{J(J+1)} \quad [\Delta J = 0, \Delta K = 0], \quad (25a)$$

$$|\mu_{JK J-1K}|^2 = \mu^2 \frac{(J+1)^2 - K^2}{(J+1)(2J+1)} [\Delta J = -1, \Delta K = 0], \quad (25b)$$

$$|\mu_{JK J+1K}|^2 = \mu^2 \frac{J^2 - K^2}{J(2J+1)} [\Delta J = +1, \Delta K = 0]. \quad (25c)$$

Im Bereich der Inversionsfrequenzen ist in Formel (22) der Wert (25a) einzuführen. μ ist das elektrische Dipolmoment des Moleküls, das für NH_3 den Wert [4]

$$\mu = 1,468 \cdot 10^{-18} \text{ g}^{\frac{1}{2}} \text{ cm}^{\frac{3}{2}} \text{ s}^{-1} \star \quad (26)$$

besitzt. Die statistischen Gewichte g_{JK} der Rotationsniveaus können nach den Symmetriebetrachtungen von HUND [5] ermittelt werden und sind z.B. auch in einer Arbeit von VILLARS [6] angegeben. Die Auszählung der möglichen Eigenfunktionen erfolgt nach dem Gesichtspunkt, daß die Gesamteigenfunktion Ψ des Moleküls

$$\Psi = \Psi_{\text{Schwingung}} \cdot \Psi_{\text{Elektronenzustand}} \cdot \Psi_{\text{Rotation}} \cdot \Psi_{\text{Kernspin}} \quad (27)$$

* Dieser Wert für das elektrische Dipolmoment entspricht im internationalen Einheitssystem $4,90 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$.

antisymmetrischen Charakter gegenüber der Vertauschung zweier gleicher Partikeln aufweisen muß. Besonders zu beachten ist hierbei die Vielfachheit, die sich durch die Vertauschungsmöglichkeiten der Kernspin-Eigenfunktionen der drei gleichen H-Atome ergibt. Das Ergebnis dieser Symmetriebetrachtungen ist folgendes:

a) Wenn $K=0, 3$ oder ein Vielfaches von 3 ist, bedingt die Kernspin-Symmetrie eine Quartett-Vielfachheit jedes Rotationsniveaus.

b) Wenn $K \neq 0$ und unteilbar durch 3 ist, entstehen Kerndubletts.

c) Zusammen mit der möglichen Vielfachheit der Rotations- und Schwingungs-Eigenfunktionen erhält man die statistischen Gewichte

$$g_{JK} = 4(2J+1), \text{ wenn } K \text{ nicht durch } 3 \text{ teilbar ist und} \quad (28a)$$

$$g_{JK} = 8(2J+1), \text{ wenn } K \text{ durch } 3 \text{ teilbar ist.} \quad (28b)$$

Eine statistische Theorie, die eine quantitative Aussage über die Breite der Inversionslinien von NH_3 auf Grund der Stoßverbreiterung erlaubt, wurde von MARGENAU [7] entwickelt. Sein Endergebnis lautet:

$$[\Delta\nu]_{JK} = 2 \cdot \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\mu^2 N}{h} \frac{K}{[J(J+1)]^{\frac{1}{2}}} \frac{\sum_{J'} \sum_{K'} K' [J'^2 + J]^{-\frac{1}{2}} g_{J'K'} e^{-\frac{W_{J'K'}}{hT}}}{\sum_{J'} \sum_{K'} g_{J'K'} e^{-\frac{W_{J'K'}}{hT}}}, \quad (29)$$

wobei N die Zahl der Moleküle/cm³ und μ das elektrische Dipolmoment darstellt. Bei 300°K ergibt sich für die Halbwertsbreite in Hz, wenn der Zahlenwert des Druckes in Torr eingesetzt wird,

$$[\Delta\nu]_{JK} \approx 3,39 \cdot 10^7 \cdot p \sqrt{\frac{K^2}{J(J+1)}}. \quad (30)$$

BLEANEY und PENROSE [8] ermittelten für die Linienverbreiterung die halbempirische Zahlenwertgleichung

$$[\Delta\nu]_{JK} \approx 3,0 \cdot 10^7 \cdot p \sqrt[3]{\frac{K^2}{J(J+1)}}, \quad (31)$$

die besonders gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zeigt.

Die Auswertung der Zustandssumme

$$Z^{(4)} = \left. \begin{aligned} &\sum_{J=3}^{\infty} \sum_{K=3}^{\infty} \sum_{n=3}^{\infty} 8(2J+1) e^{-h[BJ(J+1) + (A-B)K^2]} \\ &+ \sum_{J=0}^{\infty} 4(2J+1) e^{-hBJ(J+1)} \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

für das Quartettgas, dem die zahlenmäßig zu untersuchende Linie $J=3$ $K=3$ angehört, wurde in der Weise durchgeführt, daß über alle Glieder

von $J=0, K=0$ bis $J=18, K=18$ aufsummiert und der Rest nach dem Verfahren der Eulerschen Summenformel durch Integrale abgeschätzt wurde. Es zeigte sich nämlich, daß bei Anwendung der durch Integration gewonnenen Näherungsausdrücke ein zu großer Fehler entstand, da zwischen den durch 3 teilbaren Termen bei nicht allzu hohen Temperaturen ein zu großer Sprung lag. Es sei bemerkt, daß man sich bei spezieller Betrachtung der Linie $J=3, K=3$ von vornherein auf das NH_3 -Quartettgas beschränken kann, da eine Interkombination zwischen den beiden Kernspin-Modifikationen in Abwesenheit von Katalysatoren nicht möglich ist. Da aber die Entstehung des NH_3 -Gases bei hohen Temperaturen ein Mischungsverhältnis der beiden Komponenten von 1:1 voraussetzt, darf man sich im Nenner von (22) auf die Summation über die J - und K -Werte beschränken, die mit einem Kernspin-Quartett gekoppelt sind (also alle Werte $K=0$ und $K=3n$), wenn gleichzeitig unter N die Anzahl der Moleküle des Quartettgases im cm^3 verstanden wird und $N=N^{(4)}=N_0/2$ gesetzt wird. (N_0 = Gesamtzahl der NH_3 -Moleküle in einem cm^3). Die nach obigem Verfahren durchgeführte Ausrechnung ergab mit (32), (23) und (24) für $T=293^\circ\text{K}$ die Zustands-
summe

$$Z^{(4)} = 278. \quad (33)$$

Damit sind dann alle Parameter gegeben, um die quantitative Auswertung von Formel (22) durchzuführen.

Verlauf der Dielektrizitätskonstante im Bereich einer Inversionslinie bei Drucken von 10^{-3} Torr $< p < 1$ Torr

Wie einer Abschätzung zu entnehmen ist, wird im unmittelbaren Bereich der Absorptionslinie der Verlauf der Dielektrizitätskonstante im wesentlichen durch das Summenglied in (22) bestimmt, das aus den J - und K -Werten der jeweilig betrachteten Linie entsteht, d.h. durch den Anteil ε_{JK} . Die Beiträge der übrigen Glieder geben ein im Linienbereich nahezu konstantes Restglied $\Delta\varepsilon_R$, das bei niedrigen Drucken keinen nennenswerten Beitrag zur Dielektrizitätskonstante im Bereich der Inversionslinie liefert. Unter diesen Voraussetzungen kann (22) in der Form

$$\varepsilon - 1 \approx \frac{4\pi N^{(4)}}{3kT Z^{(4)}} \frac{\nu_0^2(J,K)}{\nu_0^2(J,K) - \nu^2} \cdot \frac{\mu^2 K^2}{J(J+1)} \varphi_{JK} g_{JK} e^{-\frac{W_{J,K}}{kT}} + \Delta\varepsilon_R \quad (34)$$

geschrieben werden, wobei für $\varphi_{JK} g_{JK}$ und g_{JK} die Werte (16) und (28) eingesetzt werden. Es empfiehlt sich, diesen Ausdruck noch in der Weise umzuformen, daß an Stelle von ν die relative Frequenzabweichung ξ von der Frequenz des Liniencentrums und außerdem die relative Linienbreite δ eingeführt werden.

$$\xi = \frac{\nu_0(J,K) - \nu}{\nu_0(J,K)}, \quad \delta = \frac{[\Delta\nu]_{J,K}}{\nu_0(J,K)}. \quad (35)$$

Beim Einsetzen von (35) in (34) ergibt sich somit folgender Ausdruck

$$\varepsilon - 1 \approx A_{(J,K)} \frac{1}{\xi(2-\xi)} \left[\frac{\frac{3}{2}\xi - \frac{1}{2}\xi^2 + \left(\frac{\xi}{\delta}\right)^2}{1 + \left(\frac{\xi}{\delta}\right)^2} + \frac{\frac{1}{2}\xi - \frac{1}{2}\xi^2}{1 + \left(\frac{2-\xi}{\delta}\right)^2} \right] + \Delta\varepsilon_R, \quad (36)$$

wenn zur Abkürzung noch

$$A_{(J,K)} = \frac{4\pi N^{(4)}}{3kTZ^{(4)}} \cdot \frac{\mu^2 K^2}{J(J+1)} g_{JK} e^{-\frac{W_{JK}}{kT}} \quad (37)$$

gesetzt wird. Unter der Voraussetzung, daß

$$1 - \xi \gg \delta^2 \quad (38)$$

ist, kann das zweite Glied in der Klammer gegenüber dem ersten vernachlässigt werden. Im Bereich der Linie trifft diese Einschränkung bei den betrachteten Drucken immer zu. Mithin ist

$$\varepsilon = \varepsilon_{J,K} + \Delta\varepsilon_R \approx 1 + A_{(J,K)} \frac{1}{\xi(2-\xi)} \frac{\frac{3}{2}\xi - \frac{1}{2}\xi^2 + \left(\frac{\xi}{\delta}\right)^2}{1 + \left(\frac{\xi}{\delta}\right)^2} + \Delta\varepsilon_R. \quad (39)$$

Bedenkt man noch, daß $\xi \ll 1$ und $\xi^2 \ll \xi$ ist, so gilt für den allein von einer Linie J, K herrührenden Anteil

$$\varepsilon_{J,K} \approx 1 + \frac{A_{(J,K)}}{2} \frac{\frac{3}{2} + \frac{\xi}{\delta^2}}{1 + \left(\frac{\xi}{\delta}\right)^2}. \quad (40)$$

Vergleich des Realteils mit dem Imaginärteil des Brechungsindex

Wendet man die Ausgangsformel der van Vleck-Weisskopfschen Theorie auf das NH_3 -Problem an, so ergibt sich die nach (7) definierte Absorptionskonstante κ gemäß

$$\kappa = \frac{2\pi^2 N}{3h} \cdot \frac{\sum_J \sum_K \sum_l \sum_{J'} \sum_{K'} \sum_{l'} |\mu_{JKlJ'K'l'}|^2 f_{JKlJ'K'l'} g_{J'K'l'} e^{-\frac{W_{J'K'l'}}{kT}}}{\sum_J \sum_K \sum_l g_{JKl} \cdot e^{-\frac{W_{JKl}}{kT}}} \quad (41)$$

mit

$$f_{JKlJ'K'l'} = \frac{1}{\pi} \frac{\nu}{\nu_{JKlJ'K'l'}} \left\{ \frac{(\Delta\nu)_{JKlJ'K'l'}}{(\nu_{JKlJ'K'l'} - \nu)^2 + [\Delta\nu]_{JKlJ'K'l'}^2} + \frac{(\Delta\nu)_{JKlJ'K'l'}}{(\nu_{JKlJ'K'l'} + \nu)^2 + [\Delta\nu]_{JKlJ'K'l'}^2} \right\} \quad (42)$$

Nach Anwendung des bereits bei der Dispersionsberechnung benutzten Verfahrens findet man eine zu (34) analoge Formel für den Imaginärteil des Brechungsindex.

$$\kappa \approx \frac{\pi N^{(4)}}{3 k T Z^{(4)}} \frac{\mu^2 K^2}{J(J+1)} \times \left. \begin{aligned} & \times \nu \left[\frac{[\Delta \nu]_{JK}}{[\nu_{0(J,K)} - \nu]^2 + [\Delta \nu]_{(J,K)}^2} + \frac{[\Delta \nu]_{JK}}{[\nu_{0(J,K)} + \nu]^2 + [\Delta \nu]_{(J,K)}^2} \right] g_{JK} e^{-\frac{W_{JK}}{kT}} + \Delta \kappa_R. \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

Mit den Abkürzungen (35 a), (35 b) und (37) erhält man also im Bereich einer Inversionslinie

$$\kappa \approx \kappa_{JK} = \frac{A_{(J,K)}}{4} \left[\frac{\delta}{\xi^2 + \delta^2} + \frac{\delta}{(2 - \xi)^2 + \delta^2} \right] (1 - \xi). \quad (44)$$

Da $\xi^2 \ll 1$ ist, gilt in guter Näherung

$$\kappa_{JK} \approx \frac{A_{(J,K)}}{4} \frac{\frac{\delta}{\xi^2}}{1 + \left(\frac{\delta}{\xi}\right)^2}. \quad (45)$$

Hiermit erhält man die maximale Absorption bei $\xi = 0$. Bei Anwendung der genaueren Formel (43) bzw. (44) würde sich eine sehr geringe Verschiebung des Maximums in der Größenordnung von δ^2 ergeben.

Aus $\frac{\partial \epsilon_{JK}}{\partial \xi} = 0$ erhält man unter Verwendung von (40) den Ort maximaler Dispersion bei $\xi = \delta$ und denjenigen minimaler Dispersion bei $\xi = -\delta$, d.h. in Entfernung der Halbwertsbreite vom Zentrum. Setzt man diese Koordinaten in die Formeln (40) und (45) für ϵ und κ ein, so ergibt sich, da $\frac{1}{\delta} \gg \frac{3}{2}$ ist,

$$[\epsilon - 1]_{\max} \approx \frac{A_{(J,K)}}{4\delta}, \quad (46)$$

$$[n - 1]_{\max} \approx \frac{1}{2} [\epsilon - 1]_{\max} \approx \frac{A_{(J,K)}}{8\delta}, \quad (47)$$

$$\kappa_{\max} \approx \frac{A_{(J,K)}}{4\delta}. \quad (48)$$

Die Extremwerte von κ und $\epsilon - 1$ sind ihrem Betrage nach näherungsweise gleich. Führt man statt ϵ den Realteil des Brechungsindex ein, so ergibt sich mit (10) und (40)

$$n - 1 \approx \frac{A_{(J,K)}}{4} \cdot \frac{\frac{3}{2} + \frac{\xi}{\delta^2}}{1 + \left(\frac{\xi}{\delta}\right)^2}. \quad (49)$$

Die Steilheit des Verlaufs der Dielektrizitätszahl am Ort des Linienzentrums beträgt nach (40)

$$\left[\frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi} \right]_{\xi=0} \approx \frac{A_{(J,K)}}{2\delta^2}. \quad (50)$$

Da $A_{(J,K)}$ proportional zur Moleküldichte und damit zum Druck p ist und δ in dem betrachteten Bereich nach (35 b) und (31) ebenfalls druckproportional verläuft, findet man mit (47) und (48), daß die Maximalwerte von Absorption und Dispersion druckunabhängig sind und die Steilheit nach (50) bei kleiner werdendem Druck mit $1/p$ anwächst. An dieser Stelle sei bemerkt, daß die in einer früheren Arbeit von SCHAFELD und BAYER [9] ohne Ableitung angegebene Formel über die Steilheit der Dielektrizitätszahl von NH_3 im Bereich der Inversionslinie $J=3$, $K=3$ auf der in dieser Veröffentlichung dargelegten Theorie beruht, und zwar ist die dort genannte Formel durch zahlenmäßige Auswertung der Formel (50) entstanden.

Zahlenmäßige Ergebnisse für die Inversionslinie $J=3$, $K=3$ bei $T=293^\circ\text{K}$ und Vergleich mit dem Experiment

Um den Verlauf von ε bzw. n und κ nach den Formeln (40) und (49) darstellen zu können, ist die Konstante A für das spezielle Problem der Linie $J=3$, $K=3$ zahlenmäßig zu ermitteln. Dazu werden folgende Werte eingeführt:

$\mu = 1,468 \cdot 10^{-18} \text{ g}^{\frac{1}{2}} \text{ cm}^{\frac{3}{2}} \text{ s}^{-1} \star$; $J=3$; $K=3$; $g_{JK} = 8 \cdot (2J+1) = 56$; $N = 1,65 \cdot 10^{16} \cdot p \text{ cm}^{-3}$ [bezogen auf das Quartettgas beim Mischungsverhältnis 1:1 und $T=293^\circ\text{K}$]; [p = Zahlenwert des Druckes in Torr]; $T=293^\circ\text{K}$; $Z^{(4)}=278$; $\exp(-W_{33}/kT) = 0,654$.

Hiermit erhält man $A = 3,64 \cdot 10^{-7} \cdot p$ (p = Zahlenwert des Druckes in Torr). Bezeichnet man mit δ_0 den Wert der relativen Linienbreite beim Druck 1 Torr, so kann man

$$\delta = \delta_0 \cdot p = \frac{A\nu}{\nu_0} p = \frac{2,7 \cdot 10^7}{2,387 \cdot 10^{10}} = 1,13 \cdot 10^{-3} \cdot p \quad (51)$$

eingeführen und bekommt für $n-1$, $\varepsilon-1$, κ , α und $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi}\right)_{\xi=0}$ die in der Tabelle 1 zusammengestellten Formeln. Der Zusammenhang zwischen κ und α ist für den speziell betrachteten Fall nach Formel (9) zahlenmäßig gegeben durch

$$\alpha = \frac{4\pi\nu}{c} \kappa \approx 10,0 \kappa, \quad (52)$$

während der Realteil des Brechungsindex und die Dielektrizitätskonstante durch (10) verknüpft sind.

\star Siehe Fußnote auf S. 555.

In Fig. 1 ist der Verlauf des Realteils n und des Imaginärteils κ des komplexen Brechungsindex $\bar{n} = n - i\kappa$ als Funktion von $\nu - \nu_0 = -\xi\nu_0$

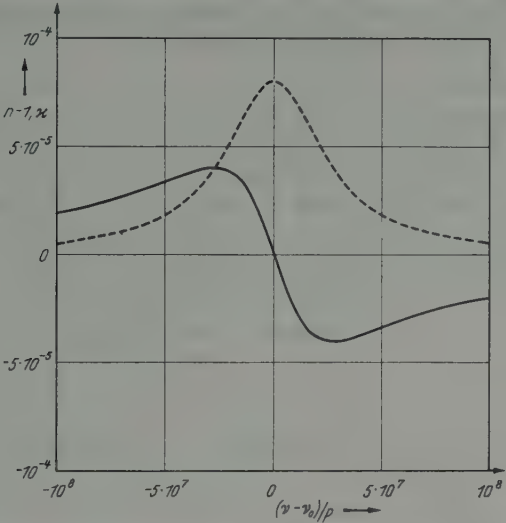


Fig. 1. Real- und Imaginärteil des Brechungsindex $\bar{n} = n - i\kappa$ im Bereich der NH_3 -Inversionslinie $J = 3$.

$$K = 3. \quad \text{—} \quad n - 1 = \frac{1}{2} (\epsilon - 1). \quad \text{---} \quad \kappa = \alpha \frac{c}{2\omega}$$

dargestellt. Als Abszissenmaßstab wurde der Parameter $(\nu - \nu_0)/\rho$ gewählt, damit die dargestellte Kurve im gesamten betrachteten Druck-

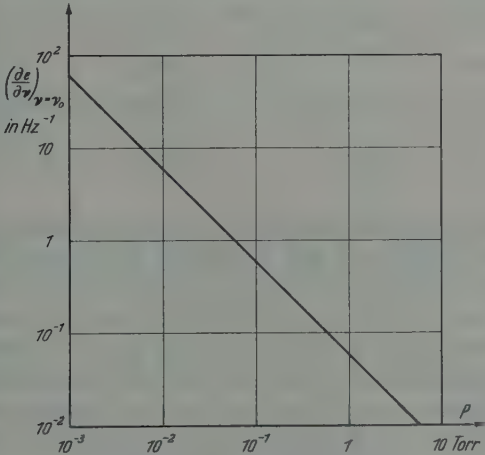


Fig. 2. Änderung der Dielektrizitätszahl ϵ in Abhängigkeit von der Frequenz $[\partial \epsilon / \partial \nu]$ als Funktion des Druckes am Ort des Linienzentrums

bereich Gültigkeit hat. Fig. 2 gibt die Änderung der Dielektrizitätszahl am Ort des Linienzentrums in Abhängigkeit vom Druck wieder.

Experimentelle und theoretische Ergebnisse liegen über die Absorption im Bereich der Linie $J=3$, $K=3$ vor, während über Dispersionsuntersuchungen im genannten Druckbereich dem Verfasser nichts bekannt ist. GORDY [10] gibt einen Absorptionskoeffizienten von $7,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

Tabelle 1*

$n-1$	$9,09 \cdot 10^{-8} p \cdot \frac{1,5 + \frac{\xi}{(1,13 \cdot 10^{-3} p)^2}}{1 + \left(\frac{\xi}{1,13 \cdot 10^{-3} p}\right)^2}$
n	$9,09 \cdot 10^{-8} p \cdot \frac{\frac{1,13 \cdot 10^{-3} p}{\xi^2}}{1 + \left(\frac{1,13 \cdot 10^{-3} p}{\xi}\right)^2}$
$\varepsilon-1$	$1,82 \cdot 10^{-7} p \cdot \frac{1,5 + \frac{\xi}{(1,13 \cdot 10^{-3} p)^2}}{1 + \left(\frac{\xi}{1,13 \cdot 10^{-3} p}\right)^2}$
α	$9,09 \cdot 10^{-7} p \cdot \frac{\frac{1,13 \cdot 10^{-3} p}{\xi^2}}{1 + \left(\frac{1,13 \cdot 10^{-3} p}{\xi}\right)^2}$

$(n-1)_{\max}$	$4,02 \cdot 10^{-4}$	$(\varepsilon-1)_{\max}$	$8,04 \cdot 10^{-4}$
n_{\max}	$8,04 \cdot 10^{-5}$	α_{\max}	$8,04 \cdot 10^{-4}$

$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi}\right)_{\xi=0}$	$\frac{0,142}{p}$	$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \nu}\right)_{\nu=\nu_0}$	$-\frac{5,95 \cdot 10^{-12}}{p}$
--	-------------------	--	----------------------------------

in Linienmitte an. Dieser Wert ist theoretisch und experimentell ermittelt worden, wobei noch die Häufigkeit des Isotops $^{14}\text{NH}_3$ berücksichtigt wurde. TOWNES [11] gibt als experimentelles Meßergebnis den Verlauf der Absorptionslinie mit einer Spitzenabsorption von $10 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ wieder (die Bezugstemperatur ist nicht genannt). In einer tabellarischen Zusammenstellung wird der Wert $7,9 \cdot 10^{-4}$ für den Absorptionskoeffizienten von TOWNES angegeben. Der in dieser Arbeit berechnete Wert von $\alpha = 8,04 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ bei 293°K im Linienzentrum steht mit den früheren Ergebnissen nicht in Widerspruch und rechtfertigt die Annahme, daß der ermittelte Verlauf der Dispersionskurve bzw. der Dielektrizitätskonstante eine gute Näherung darstellt.

* Der Zahlenwert des Druckes (p) ist in Torr einzusetzen.

Temperaturabhängigkeit von Absorption und Dispersion

Aus den Formeln (47) und (48) ist ersichtlich, daß die Maximalwerte von Real- und Imaginärteil des Brechungsindex durch die temperaturabhängigen Größen $A(T)$ und $\delta(T)$ bestimmt sind. Es soll nun in elementarer Weise abgeschätzt werden, wie sich Temperaturänderungen in einem Bereich zwischen -180°C und $+60^\circ\text{C}$ auswirken werden, wobei die Näherungen der idealen Zustandsgleichung und der Beschränkung auf das unterste Schwingungsniveau des Moleküls beibehalten werden. Es wird vorausgesetzt, daß man bei Drucken arbeitet, die klein gegenüber dem jeweiligen Dampfdruck von NH_3 sind. Die Temperaturabhängigkeit der relativen Linienbreite δ folgt aus der Tatsache, daß δ sich umgekehrt proportional zur Zeit τ' , der mittleren Flugzeit des Moleküls zwischen zwei Stößen, verhält. Nun ist

$$\tau' = \frac{\bar{l}}{\bar{v}} \quad (53)$$

($\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot N \cdot \sigma^2}$ = mittlere freie Weglänge, $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ = mittlere Molekulargeschwindigkeit, σ = Wirkungsquerschnitt des Moleküls).

Mithin ist

$$\tau' = \frac{\text{const}}{N \cdot \sqrt{T}}. \quad (54)$$

Unter der Voraussetzung konstanten Druckes ist die Zahl der Moleküle/cm³ proportional zu $1/T$, also ergibt sich

$$[\tau']_{p=\text{const}} = \text{const}' \cdot \sqrt{T} \quad (55)$$

und somit, da τ' proportional τ

$$\delta = \frac{A\nu}{\nu_0} = \frac{1}{2\pi\tau\nu_0} = \frac{\text{const}''}{\sqrt{T}}. \quad (56)$$

Die relative Linienbreite bei einer Temperatur T verhält sich demnach zu derjenigen bei einer Temperatur T_0 entsprechend

$$\frac{\delta}{\delta_0} = \sqrt{\frac{T_0}{T}}, \quad (57)$$

Mit (37) findet man die Temperaturabhängigkeit von A . Beachtet man, daß N proportional zu T^{-1} ist, so folgt

$$\frac{A(T)}{A(T_0)} = \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 \frac{Z_0}{Z} \frac{e^{-W_{JK}/kT}}{e^{-W_{JK}/kT_0}} \quad (58)$$

mit

$$Z_{(T)} = \sum_J \sum_{K \gtrless J} g_{J,K} e^{-W_{JK}/kT}. \quad (59)$$

Tabelle 2. Zustandssumme $Z(T) = \sum_J \sum_{K \leq J} g_{JK} e^{-\frac{W_{JK}}{kT}}$

T in °K	173	223	250	273	293	313	333
$Z(T)$	127	185	220	251	278	307	337

(47a) bis (47c) liefern in Verbindung mit (57) und (58) die Temperaturabhängigkeit der Maximalwerte von Absorption und Dispersion sowie die Steilheit der Dispersionskurve im Linienzentrum.

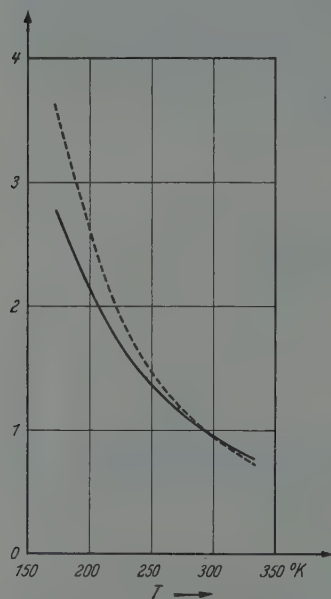


Fig. 3. Steilheit der Dispersionskurve und Maximalwert der Absorption bzw. Dispersion im Linienzentrum in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur (bezogen auf die entsprechenden Werte bei $T = 293^\circ \text{K}$).

$$\begin{aligned}
 \frac{\kappa_{\max}(T)}{\kappa_{\max}(293^\circ)} &= \frac{\alpha_{\max}(T)}{\alpha_{\max}(293^\circ)} \\
 &= \frac{n_{\max}(T) - 1}{n_{\max}(293^\circ) - 1} = \frac{\epsilon_{\max}(T) - 1}{\epsilon_{\max}(293^\circ) - 1} \\
 &= \frac{\left[\frac{\partial \epsilon(T)}{\partial \xi} \right]_{\xi=0}}{\left[\frac{\partial \epsilon(293^\circ)}{\partial \xi} \right]_{\xi=0}} \quad \text{für } v = v_0
 \end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned}
 \left[\frac{n(T) - 1}{n(T_0) - 1} \right]_{\max} &= \left[\frac{\epsilon(T) - 1}{\epsilon(T_0) - 1} \right]_{\max} \\
 &= \left[\frac{\kappa(T)}{\kappa(T_0)} \right]_{\max} = \left[\frac{\alpha(T)}{\alpha(T_0)} \right]_{\max} \\
 &= \left[\frac{T_0}{T} \right]^{\frac{3}{2}} \frac{Z_0}{Z} \frac{e^{-W_{JK}/kT}}{e^{-W_{JK}/kT_0}}
 \end{aligned} \right\} \quad (60)$$

$$\left[\frac{\partial \epsilon(T)}{\partial \xi} \right]_{\xi=0} = \frac{T_0}{T} \cdot \frac{Z_0}{Z} \frac{e^{-W_{JK}/kT}}{e^{-W_{JK}/kT_0}} \quad (61)$$

Um den Verlauf des Temperatureinflusses in dem genannten Bereich in befriedigender Annäherung kurvenmäßig wiedergeben zu können, wurde die Zustandssumme für sieben Temperaturen ausgewertet (vgl. Tabelle 2). Die Zahlenwerte wurden in die Gln. (60) und (61) eingesetzt und ergaben nach Interpolation der Zwischenwerte den in Fig. 3 angegebenen Kurvenverlauf.

Die Grenzen der Theorie

Die dargelegte Theorie des Brechungsindex im Bereich der Inversionslinie berücksichtigt als linienverbreitende Ursache nur die molekularen Stöße. Eine Gültigkeitsgrenze muß ihr daher dort gesetzt sein, wo andere linienverbreitende Effekte die gleiche Größenordnung der Stoßverbreiterung. Die natürliche Linienbreite liegt weit unterhalb dieser Größenordnung und braucht nicht berücksichtigt zu werden. Wesentlich dagegen ist die Doppler-Ver-

breiterung und die Verbreiterung infolge von Stößen der Moleküle an den Gefäßwänden. Die magnetische Hyperfeinstruktur, die auf Quadrupol- und Spin-Spin-Wechselwirkung zurückzuführen ist, wurde vernachlässigt, um die Theorie nicht zu sehr zu komplizieren. Außerdem setzt die aufgestellte lineare Theorie voraus, daß die eingestrahnten Intensitäten stets so klein bleiben, daß keine Sättigungserscheinungen auftreten. Prinzipiell liefert die Theorie auch den Verlauf des Brechungsindex bei hohen Drucken und hohen Temperaturen. In diesem Falle dürfte die Rechnung und Auswertung recht kompliziert werden, da einmal der Einfluß der Nachbarlinien, die die betrachtete Linie zum Teil überlappen können, nicht mehr außer acht gelassen werden darf und außerdem im Falle höherer Temperaturen die Beschränkung auf ein Grundschnivellungs-niveau nicht mehr ausreichend sein wird. Die wesentlichen Effekte, die die Theorie einschränken, sollen im folgenden abgeschätzt werden.

a) *Doppler-Verbreiterung.* Die Frequenzverschiebung durch Doppler-Effekt ist bei einer Eigengeschwindigkeit $\pm v$ des Moleküls in Richtung zum Beobachter bekanntlich durch

$$\Delta\nu = \pm \nu \cdot \frac{v}{c} \quad (62)$$

gegeben. Bei einer Geschwindigkeitsverteilung proportional $e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$ ergibt sich die bekannte Formel für die Halbwertsbreite der Doppler-Linie

$$[\Delta\nu]_{\text{Doppler}} = \frac{\nu}{c} \sqrt{\frac{2kT}{m} \ln 2}. \quad (63)$$

Für $T = 293^\circ \text{K}$ und die Inversionsfrequenz $\nu = 2,387 \cdot 10^{10} \text{ Hz}$ ergibt sich bei einer Molekülmasse $m = 2,72 \cdot 10^{-23} \text{ g}$ die Doppler-Verbreiterung

$$[\Delta\nu]_{\text{Doppler}} = 3,6 \cdot 10^4 \text{ Hz}. \quad (64)$$

Es zeigt sich, daß bei einem Druck von etwa $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$ die Halbwertsbreite der Stoßverbreiterung etwa gleich derjenigen der Doppler-Verbreiterung ist.

b) *Verbreiterung durch Stöße an den Gefäßwänden.* Ist das Gas in einer Absorptionszelle eingeschlossen, so ergibt sich eine zusätzliche Stoßverbreiterung durch die Begrenzung der freien Weglänge infolge der Gefäßdimensionen. Hat die Zelle in einer Richtung die minimale Ausdehnung L , so ist die kürzeste vorkommende mittlere Stoßzeit $\tau_{\min} = \frac{L}{\bar{v}}$. Dem entspricht eine Linienbreite

$$[\Delta\nu]_{\text{Wand}} = \frac{1}{2\pi \tau_{\min}} = \frac{\bar{v}}{2\pi L}. \quad (65)$$

Ist z.B. $L = 1$ cm, so ergibt sich bei $T = 293$ °K

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = 6,15 \cdot 10^4 \text{ cm s}^{-1} \quad (66)$$

und somit

$$[\Delta\nu]_{\text{wand}} \approx 1 \cdot 10^4 \text{ Hz}^* \quad (67)$$

c) *Magnetische Hyperfeinstruktur.* Nach den neueren Untersuchungen von GUNTHER-MOOR, TOWNES, GORDON u. a. [12], [13] stellt der Inversionsübergang bei $^{14}\text{NH}_3$ keine Einzellinie dar, sondern zeigt eine ausgeprägte Hyperfeinstruktur, die bei niedrigen Drucken unter 10^{-2} Torr mit einem hochauflösenden Mikrowellenspektrometer sichtbar gemacht werden kann.

Zwei Ursachen bewirken diese Aufspaltung: 1. Die Kopplung des Kernspins I_N des Stickstoffatoms ^{14}N mit dem Moleküldrehimpuls J auf Grund des Quadrupolmoments von ^{14}N und 2. die magnetische Kopplung zwischen den 3 H-Atomen. Die beiden der magnetischen Kopplung zuzuschreibenden stärksten Nebenlinien für $J=3$, $K=3$ liegen in einem Abstand von etwa ± 60 kHz symmetrisch zum Zentrum [4]. Eine Trennung dieser Linie von der Zentrallinie ist deshalb nur bei Drucken unterhalb $2 \cdot 10^{-3}$ Torr möglich. Bei diesen Drucken beginnt aber auch bereits die Doppler-Breite wirksam zu werden. Die sich in einem Bereich bis etwa 2400 kHz erstreckenden äußeren Linien sind gegenüber der Hauptlinie intensitätsmäßig schwach, so daß durch sie die ohne Berücksichtigung der Hyperfeinstruktur erhaltenen Zahlenwerte für die Dispersion und Absorption der Hauptlinie nur unwesentlich verändert werden dürften. Auch bei niedrigen Drucken von etwa 10^{-2} Torr ist der für die Zentrallinie errechnete Verlauf von Dispersion und Absorption größenordnungsmäßig sicher richtig. Wahrscheinlich werden die Zahlenwerte für die Zentrallinie im Bereich sehr niedriger Drucke bei Berücksichtigung der Hyperfeinstruktur niedriger liegen als die in dieser Arbeit errechneten. Im Überlappungsbereich wird außerdem die Linienform nicht ganz dem wiedergegebenen Verlauf entsprechen, sondern gewisse Unregelmäßigkeiten aufweisen.

d) *Sättigungseffekt.* Bei den Herleitungen der Dispersions- und Absorptionsformeln wurde vorausgesetzt, daß man sich innerhalb des linearen Bereiches befindet, in dem die absorbierte Energie der einstrahlenden Intensität direkt proportional ist, d.h. die Relation $I = I_0 e^{-\alpha x}$

* Nach TOWNES ergibt sich unter Berücksichtigung der Gefäßform (Volumen V und Oberfläche A) eine mittlere Stoßzahl. $\bar{\tau} = \frac{1}{4} \frac{V}{A} \sqrt{\frac{\pi m}{8kT}}$, und eine Linienbreite $[\Delta\nu]_{\text{wand}} = \frac{1}{2\pi\bar{\tau}} = \left[\frac{\bar{v}}{2\pi} \right] \frac{A}{4V}$ z.B. für eine Quaderzelle $100 \text{ cm} \cdot 1 \text{ cm} \cdot 1 \text{ cm}$ ist $A = 402 \text{ cm}^2$, $V = 100 \text{ cm}^3$, $A/4V \approx 1 \text{ cm}^{-1}$, $[\Delta\nu]_{\text{wand}} \approx \frac{\bar{v}}{2\pi} \approx 1 \cdot 10^4 \text{ Hz}$.

[s. Gl. (9)] gilt und für $\alpha x \ll 1$ in guter Näherung

$$(I_0 - I)/I_0 = 1 - e^{-\alpha x} \approx \alpha x \quad (68)$$

gesetzt werden kann, wobei die Konstante α von der Intensität unabhängig ist. Sobald die Intensität so hoch wird, daß eine weitere, der eingestrahlten Energie proportionale, Absorption nicht mehr möglich ist, darf α (und damit natürlich auch x und n bzw. ϵ) nicht mehr als konstant angesehen werden, sondern sinkt mit wachsender Intensität ab. Diese Erscheinungen sind als Sättigungseffekt bekannt. Bei Intensitäten, die innerhalb dieses Sättigungsbereiches liegen, hat es keinen Sinn mehr, von einer Absorptionskonstante bzw. Dielektrizitätskonstante zu sprechen, denn bei Definition und Herleitung dieser Größen wurde die Gültigkeit der linearen Theorie vorausgesetzt.

Eine größenordnungsmäßige Abschätzung über das Eintreten von Sättigungserscheinungen kann nach einer Formel von TOWNES [14] ausgeführt werden. Danach befindet man sich so lange außerhalb des Sättigungsbereiches, wie der Zahlenwert

$$\frac{I_0 \alpha k T t}{N \cdot f h \nu} \ll 1 \quad (69a)$$

ist, d.h. für

$$I_0 \approx \frac{N f h \nu}{\alpha k T t} \quad (69b)$$

werden sich die Erscheinungen nicht mehr durch die lineare Theorie beschreiben lassen. In der Zahlenrelation (69) bedeutet:

I_0 = Intensität in Quanten/s · cm²; f = Bruchteil der Moleküle, die sich im unteren Inversionsniveau J, K befinden; α = Absorptionskoeffizient in cm⁻¹; $1/t$ = Anzahl der Übergänge pro s vom höheren zum niedrigeren Niveau.

Auf Grund der in Abschn. 5 hergeleiteten zahlenmäßigen Ergebnisse können z.B. für $p = 0,01$ Torr, $T = 293$ °K, folgende Werte eingeführt werden:

$$N = N^{(4)} = 1,65 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}, \quad f = \frac{1}{2} \frac{g_{33} e^{-W_{33}/kT}}{Z^{(4)}} = 6,58 \cdot 10^{-2}, \quad \nu = 2,387 \cdot 10^{10} \text{ Hz},$$

$$h = 6,625 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}, \quad \alpha = 8,04 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}, \quad \frac{1}{t} \approx \frac{1}{\tau} = 2\pi [\Delta\nu]_{33} = 2\pi \cdot 2,7 \cdot 10^5,$$

$$\text{Hz} = 1,70 \cdot 10^6 \text{ Hz}, \quad T = 293 \text{ °K}, \quad k = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ erg/°K}.$$

Beim Einsetzen in (69b) findet man also den Zahlenwert

$$I_0 \approx 9,0 \cdot 10^{19}. \quad (70a)$$

Diese Quantenzahl pro sec und cm² entspricht einem Energiebetrag

$$I_0 h \nu \approx 1,4 \cdot 10^4 \text{ erg} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ W}. \quad (70b)$$

Bei einer Energiestrahlung von ungefähr 1 mW/cm² wird demnach in diesem speziellen Beispiel mit dem Auftreten von Sättigungserscheinungen zu rechnen sein.

Schlußbemerkung

In der hiermit abgeschlossenen Arbeit sollte ein Verfahren zur quantitativen Ermittlung des Verlaufs des komplexen Brechungsindex im Bereich des NH_3 -Inversionsspektrums am Beispiel der Linie $J=3$ $K=3$ dargestellt werden. Besonders interessierte dabei das Verhalten des Realteils und damit der Dielektrizitätskonstante. Dabei zeigte sich, daß zwischen 10^{-3} Torr $< p < 1$ Torr der Beitrag der Inversionslinie, in deren Bereich man sich befindet, allein ausschlaggebend ist. Das von allen entfernteren Linien herrührende Zusatzglied kann vernachlässigt werden. Bei Drucken über 1 Torr ist diese Vereinfachung allerdings nicht mehr möglich. Wegen der druckproportionalen Linienverbreiterung ist der Beitrag der Nachbarlinien, die sich mit der jeweils betrachteten Linie teilweise überlappen können, nicht mehr als klein anzusehen. Auch in diesem Falle gilt die hergeleitete allgemeine Theorie, doch mußten alle die Glieder in der Summe über J und K berücksichtigt werden, die noch einen nennenswerten Beitrag liefern. — Bei sehr kleinen Drucken werden andere linienverbreiternde Effekte wirksam, so daß bei 10^{-3} Torr und darunter die Liniengestalt nicht mehr allein von den molekularen Stößen abhängig ist.

Abschließend sei Herrn Professor Dr. MAX KOHLER für eine Anzahl anregender Diskussionen über die in dieser Arbeit vorkommenden Probleme gedankt.

Anhang

Besetzung der Rotationsniveaus und Ermittlung der Zustandssumme für verschiedene Temperaturen

J	K	g_{JK}	$g_{JK} \cdot e^{-W_{JK}/kT}$						
			173 °K	223 °K	250 °K	273 °K	293 °K	313 °K	333 °K
0	0	4	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
1	0	12	10,17	10,55	10,70	10,80	10,88	10,96	11,02
2	0	20	12,18	13,61	14,18	14,60	14,92	15,20	15,45
3	0	28	10,39	12,96	14,10	14,94	15,58	16,18	16,70
3	3	56	27,25	32,03	34,05	35,47	36,60	37,60	38,50
4	0	36	6,89	9,98	11,46	12,63	13,57	14,42	15,25
4	3	72	18,09	24,67	27,70	30,84	31,84	33,55	35,10
5	0	44	3,68	6,42	7,92	9,14	10,18	11,16	12,12
5	3	88	9,67	15,85	19,12	21,70	23,88	25,95	27,93
6	0	52	1,62	3,52	4,71	5,76	6,69	7,64	8,55
6	3	104	4,25	8,68	11,37	13,70	15,72	17,73	19,70
6	6	104	9,60	16,38	20,00	22,93	25,47	27,85	30,20
7	0	60	0,59	1,65	2,44	3,19	3,91	4,64	5,40
7	3	120	1,54	4,08	5,89	7,58	9,17	10,79	12,45
7	6	120	3,48	7,70	10,36	12,72	14,86	16,95	19,02
8	0	68	0,18	0,67	1,11	1,57	2,03	2,53	3,07
8	3	136	0,46	1,66	2,67	3,69	4,76	5,88	7,08
8	6	136	1,05	3,12	4,71	6,22	7,70	9,25	10,84
9	0	76	0,04	0,24	0,44	0,68	0,94	1,24	1,59

(Fortsetzung)

J	K	g_{JK}	$g_{JK} \cdot e^{-W_{JK}/kT}$						
			173 °K	223 °K	250 °K	273 °K	293 °K	313 °K	333 °K
9	3	152	0,12	0,58	1,07	1,62	2,20	2,89	3,65
9	6	152	0,27	1,10	1,88	2,71	3,59	4,54	5,58
9	9	152	1,04	3,16	4,82	6,42	8,01	9,62	11,32
10	0	84	0,01	0,07	0,16	0,26	0,39	0,55	0,74
10	3	168	0,02	0,18	0,38	0,63	0,92	1,28	1,71
10	6	168	0,06	0,34	0,66	1,05	1,49	2,01	2,60
10	9	168	0,22	0,97	1,70	2,49	3,33	4,27	5,29
11	0	92	0,00	0,02	0,05	0,09	0,17	0,22	0,32
11	3	184	0,01	0,05	0,12	0,22	0,35	0,51	0,72
11	6	184	0,01	0,09	0,21	0,35	0,56	0,81	1,11
11	9	184	0,04	0,26	0,53	0,86	1,25	1,71	2,25
12	0	100	—	0,01	0,01	0,03	0,05	0,08	0,12
12	3	200	—	0,01	0,03	0,07	0,12	0,19	0,28
12	6	200	—	0,02	0,06	0,11	0,19	0,29	0,44
12	9	200	0,01	0,06	0,15	0,27	0,42	0,62	0,87
12	12	200	0,04	0,26	0,55	0,89	1,29	1,78	2,34
13	0	108	—	—	—	0,01	0,01	0,03	0,04
13	3	216	—	—	0,01	0,02	0,03	0,06	0,10
13	6	216	—	—	0,01	0,03	0,05	0,10	0,15
13	9	216	—	0,01	0,04	0,07	0,13	0,21	0,31
13	12	216	0,01	0,05	0,13	0,25	0,36	0,59	0,83
14	0	116	—	—	—	—	0,01	0,01	0,01
14	3	232	—	—	—	—	0,01	0,02	0,03
14	6	232	—	—	—	0,01	0,02	0,03	0,05
14	9	232	—	—	0,01	0,02	0,03	0,07	0,10
14	12	232	—	0,01	0,03	0,06	0,11	0,19	0,27
15	0	124	—	—	—	—	—	—	—
15	3	248	—	—	—	—	—	—	—
15	6	248	—	—	—	—	—	0,01	—
15	9	248	—	—	—	—	0,01	0,02	0,01
15	12	248	—	—	0,01	0,01	0,03	0,05	0,08
15	15	248	—	0,01	0,03	0,06	0,18	0,18	0,28
16	0	132	—	—	—	—	—	—	—
16	3	264	—	—	—	—	—	—	—
16	6	264	—	—	—	—	—	—	—
16	9	264	—	—	—	—	—	—	0,01
16	12	264	—	—	—	—	0,01	0,01	0,02
16	15	264	—	—	0,01	0,01	0,04	0,05	0,08
17	0	140	—	—	—	—	—	—	—
17	3	280	—	—	—	—	—	—	—
17	6	280	—	—	—	—	—	—	—
17	9	280	—	—	—	—	—	—	—
17	12	280	—	—	—	—	—	—	0,01
17	15	280	—	—	—	—	0,01	0,01	0,02
18	0	148	—	—	—	—	—	—	—
18	3	296	—	—	—	—	—	—	—
18	6	296	—	—	—	—	—	—	—
18	9	296	—	—	—	—	—	—	—
18	12	296	—	—	—	—	—	—	—
18	15	296	—	—	—	—	—	—	—
18	18	296	—	—	—	—	—	0,01	0,02

$$Z = g_{JK} e^{-W_{JK}/kT} \quad | \quad 127 \quad | \quad 185 \quad | \quad 220 \quad | \quad 251 \quad | \quad 278 \quad | \quad 307 \quad | \quad 337$$

Literatur

- [1] WEISSKOPF, V.H., and I.H. VAN VLECK: Rev. Mod. Phys. **17**, 227 (1945). —
 [2] HEITLER, W.: Quantum Theory of Radiation, S. 38 u. 180. London: Oxford Univ. Press 1954. — [3] HERZBERG, F.: Infrared and Raman-Spectra. New York: de van Nostrand Co., Inc. 1945. — [4] TOWNES, C.H., and A.L. SCHALOW: Microwave Spectroscopy, S. 74. London: McGraw-Hill Publishing Co. Ltd. 1955. —
 [5] HUND, F.: Z. Physik **43**, 805 (1927). — [6] VILLARS, D.S.: Phys. Rev. **38**, 1552 (1934). — [7] MARGENAU, H.: Phys. Rev. **76**, 121 (1949). — [8] BLEANEY, B., and R.P. PENROSE: Proc. Phys. Soc. Lond. **60**, 540 (1948). — [9] SCHAFFELD, W., u. H. BAYER: Arch. elekt. Übertragung **10**, 89 (1956). — [10] GORDY, W.: Rev. Mod. Phys. **20**, 668 (1948). — [11] TOWNES, C.H., and A.L. SCHALOW: Microwave Spectroscopy, S. 345 u. 312. London: McGraw-Hill Publishing Co. Ltd. 1955. —
 [12] GUNTHER-MOOR, G.R., C.H. TOWNES and I.H. VAN VLECK: Phys. Rev. **94**, 1191 (1954). — [13] GORDON, I.P., H. J. ZEIGER and C.H. TOWNES: Phys. Rev. **95**, 282L (1954). — [14] TOWNES, C.H.: Phys. Rev. **70**, 670 (1946).

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Bonn

Zum Leitungsmechanismus von CdS-Sandwichzellen

Von

G. ECKER und J. FASSBENDER

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 1. August 1957)

Auf der Grundlage des bekannten Modells der Photoleitung in Halbleitern wird eine Theorie der Photoleitung in Sandwichzellen entwickelt und mit Messungen an CdS-Sandwichzellen verglichen. Leitfähigkeitsspektrum, Strom-Intensitäts- und Strom-Spannungs-Charakteristik werden von der Theorie befriedigend wiedergegeben. Die Resultate scheinen anzuzeigen, daß Löcherbeweglichkeit und Excitonendiffusion bei den von uns verwandten Kristallen nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Einführung

Eine umfassende modellmäßige Beschreibung der Photoleitung in Festkörpern stößt bekanntlich auf Schwierigkeiten. Die der Messung direkt zugänglichen Größen — Photostrom, Leitfähigkeitsspektrum, Strom-Spannungs-Charakteristik usw. — sind im allgemeinen bestimmt durch die Überlagerung komplizierter und oft schwer übersehbarer reaktionskinetischer Prozesse und Transporterscheinungen. Reaktionskinetik und Transportvorgänge sind über die räumlichen Ableitungen miteinander gekoppelt, indem die Gradienten der Trägerkonzentrationen über Diffusionsglieder zum Stromtransport beitragen, während die Divergenzen der Teilchenströme in die Bilanzgleichungen der Reaktionskinetik eingehen. Die nicht schwierige mathematische Formulierung der bekannten Modelle führt zu Systemen partieller Differentialgleichungen¹⁻⁴, die sich nicht in allgemeiner Form diskutieren lassen.

Man benutzt daher meist experimentelle Anordnungen, die eine weitgehende Entkoppelung von Reaktionskinetik und Transporterscheinungen bewirken. Geht es beispielsweise um die Untersuchung reaktionskinetischer Probleme, so trifft man die Anordnung derart, daß räumliche Ableitungen in Stromrichtung entfallen. Bei Kenntnis der Beweglichkeit läßt sich dann die Trägerkonzentration direkt aus der Strommessung entnehmen. Aus diesem Grunde werden für photoelektrische Untersuchungen fast ausschließlich Querschnittszellen verwendet, d.h. Zellen, bei denen Einstrahlungs- und Feldrichtung zueinander senkrecht stehen.

¹ FASSBENDER, J.: Arbeitstagung Festkörperphysik, S. 47. Berlin 1952.

² BROSER, I., u. R. BROSER-WARMINSKY: Ann. Physik **16**, 361 (1955).

³ ROSE, A.: Phys. Rev. **97**, 322 (1955).

⁴ VORE, H.B. DE: Phys. Rev. **102**, 86 (1956).

In letzter Zeit haben aus vorwiegend technischen Gründen die sog. Sandwichzellen wachsendes Interesse gefunden⁵. Bei ihnen fallen Strom- und Einstrahlungsrichtung zusammen, was dadurch möglich wird, daß die lichtempfindliche Schicht dieser Zellen zwischen zwei großflächigen parallelen Elektroden liegt, von denen eine halbdurchlässig ausgeführt ist. Im Gegensatz zur Quersfeldzelle lassen sich hier ohne genauere Rechnung die Beiträge von Feld und Diffusion zum Gesamtstrom nicht mehr abschätzen.

Im Hinblick auf diese Situation wollen wir versuchen, eine möglichst einheitliche Beschreibung von Reaktionskinetik und Leitungsmechanismus zu geben. Wir werden im Einzelfalle die Tragweite der erforderlichen Näherungen mit ihren Folgen diskutieren.

Modellmäßige Herleitung der Grundgleichungen

Der Reaktionskinetik soll das für CdS übliche Modell zugrunde gelegt werden⁶. Außer Valenz- und Leitungsband sind diskrete Terme innerhalb der verbotenen Zone vorhanden, die in zwei Gruppen geordnet werden. Die obere Termgruppe (Haftterme) kann Elektronen aus dem Leitungsband anlagern, die untere (Aktivatorterm) nimmt Defektelektronen aus dem Valenzband auf. Beide Termgruppen sollen mit den benachbarten Bändern in einem quasi-thermischen Gleichgewicht stehen, welches durch geeignete Quasi-Fermi-Niveaus⁷ bestimmt sei. Die aus diesem Modell zu ziehenden Folgerungen für die Reaktionskinetik sind hinreichend diskutiert^{2,3}. Für elektronenleitende, schwach aktivierte Substanzen ist folgende Vorstellung zur Deutung der experimentellen Beobachtungen geeignet.

Elektron-Loch-Paare werden durch Lichteinstrahlung erzeugt. Die Elektronen gelangen ins Leitungsband und setzen sich mit den in den Haftstellen befindlichen Elektronen ins Gleichgewicht; die Löcher werden fast restlos in den Aktivatoren angelagert. Durch Rekombination der Elektronen im Leitungsband mit den Defektelektronen werden Löcher und Elektronen paarweise wieder vernichtet. Sei n die Konzentration der lichtelektrisch angeregten, n_T diejenige der thermisch angeregten Leitungselektronen, n_H die Konzentration der Elektronen in den Haftstellen. Sei ferner p_G die Gesamtkonzentration der Löcher, so gelten folgende Bilanzgleichungen, wenn die x -Richtung mit der Einstrahlungsrichtung zusammenfällt und Randeffekte vernachlässigt werden können

$$\begin{aligned}\frac{dn}{dt} &= a\mu e^{-\mu x} - \beta n p_G + \operatorname{div} \frac{j_n}{e} \\ \frac{dp}{dt} &= a\mu e^{-\mu x} - \beta n p_G - \operatorname{div} \frac{j_p}{e},\end{aligned}$$

⁵ NICOLL, F. H., u. B. KAZAN: J. Opt. Soc. Amer. **45**, 647 (1955).

⁶ Siehe Fußnote 2 auf S. 571.

⁷ SHOCKLEY, W.: Electrons and Holes in Semiconductors. New York 1950.

wo μ den Absorptionskoeffizienten, a die Zahl der pro Quadratzentimeter und Sekunde einfallenden Quanten und $j_{n,p}$ die Elektronen- bzw. Löcherstromdichte bezeichnen.

NIEKISCH⁸ konnte nachweisen, daß bei schwach aktivierten Kristallen n_H für Zimmertemperatur in dem interessierenden Bereich der Elektronenkonzentration n praktisch konstant ist. Es erweist sich für unsere Rechnung als zweckmäßig, die Defektelektronenkonzentration p_G in die Anteile $p_G = n_H + n_T + p$ aufzuspalten. Mit $\alpha = \beta \cdot (n_H + n_T)$ folgt daraus

$$\begin{aligned}\frac{dn}{dt} &= a\mu e^{-\mu x} - \alpha n - \beta np + \operatorname{div} \frac{j_n}{e} \\ \frac{dp}{dt} &= a\mu e^{-\mu x} - \alpha n - \beta np - \operatorname{div} \frac{j_p}{e}.\end{aligned}$$

Ferner gilt

$$\begin{aligned}j_n &= eb_n(n + n_T)E + eD_n \operatorname{grad}(n + n_T) \\ j_p &= eb_p p_G E - eD_p \operatorname{grad} p_G,\end{aligned}$$

wenn E die Feldstärke angibt, b_n die Mikrobeweglichkeit der Leitungselektroden, b_p die Driftbeweglichkeit der Löcher bezeichnet und D_n bzw. D_p entsprechend definiert sind. Schließlich ist

$$\begin{aligned}-\operatorname{div} E &= \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} (n + n_H + n_T - p_G) = \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} (n - p) \\ j &= j_e + j_p\end{aligned}$$

mit der Gesamtstromdichte j .

Wir verwenden die Tatsache, daß beim CdS der Anteil des Defektelektronenstroms gegenüber dem Elektronenstrom vernachlässigt werden kann ($j_p \ll j_n$)⁹. Da zur Beschreibung der Experimente der stationäre Zustand interessiert, entfallen alle zeitlichen Ableitungen und wir erhalten

$$(I) \left\{ \begin{aligned} j &= j_n, & (1) \\ E &= -\frac{\partial U}{\partial x}, & (2) \\ \frac{dj_n}{dx} &= 0, & (3) \\ a\mu e^{-\mu x} - \alpha n - \beta np &= 0, & (4) \\ j &= e(n + n_T)b_n E + eD_n \frac{d}{dx}(n + n_T), & (5) \\ \frac{dE}{dx} &= \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} (p - n). & (6) \end{aligned} \right.$$

⁸ NIEKISCH, E. A.: Ann. Physik **15**, 288 (1955).

⁹ KRÖGER, F. A., H. J. FINK u. J. VOLGER: Philips Res. Rep. **10**, 39 (1955).

Die sukzessive Lösung von (I)

Wir verwenden zur Lösung von (I) ein sukzessives Näherungsverfahren, welches durch

$$\beta p \ll \alpha \quad (7)$$

charakterisiert ist. In der nullten Näherung vernachlässigen wir also alle Glieder, die den Faktor β enthalten und kennzeichnen die Näherung durch den Index 0. Dann gilt nach (4)

$$n_0 = \frac{\alpha \mu}{\alpha} e^{-\mu x} \quad (8)$$

und wegen (5) unter Verwendung der Einsteinschen Beziehung

$$E_0 = \left\{ \frac{j}{e b_n n_0} + \frac{k T}{e} \right\} \frac{1}{1 + \frac{n_T}{n_0}} \quad (9)$$

Diese Feldstärke liefert mit der Poissonschen Gl. (6)

$$p_0 = n_0 \left\{ 1 + \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \mu}{e^2 b_n (n_0 + n_T)^2} (j - k T \mu b_n n_T) \right\}, \quad (10)$$

während die Integration aus (5) und (8) unmittelbar den Spannungsverlauf

$$U_0 = \left\{ \frac{j}{e \mu b_n n_T} - \frac{k T}{e} \right\} \ln \frac{1 + \frac{\alpha n_T}{a \mu}}{1 + \frac{\alpha n_T}{a \mu} e^{\mu x}} - \frac{k T \mu x}{e} \quad (11)$$

liefert.

Die Spannung über dem Kristall zerfällt ersichtlich in zwei Anteile, von denen der eine

$$U_0^I = - \frac{k T}{e} \ln \frac{1 + \frac{\alpha n_T}{a \mu}}{e^{-\mu d} + \frac{\alpha n_T}{a \mu}} \quad (12)$$

zur Kompensation der Diffusionsvorgänge dient, während der andere

$$U_0^{II} = - \frac{j}{e \mu b_n n_T} \ln \frac{1 + \frac{\alpha n_T}{a \mu} e^{\mu d}}{1 + \frac{\alpha n_T}{a \mu}} \quad (13)$$

sich proportional zur Stromdichte ergibt und einen Ohmschen Anteil liefert. Zum Aufbau der durch (12), (13) beschriebenen Feldverhältnisse bildet sich eine negative Raumladung

$$\eta = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \mu}{e b_n} \frac{n_0}{(n_0 + n_T)^2} (j - k T \mu b_n n_T) \quad (14)$$

sowie eine Flächenladung

$$\sigma_{x=0} = \frac{k T \mu}{\varepsilon \varepsilon_0 e} \frac{1}{1 + \frac{\alpha n_T}{a \mu}} \quad \text{bzw.} \quad \sigma_{x=d} = - \frac{k T \mu}{\varepsilon \varepsilon_0 e} \frac{1}{1 + \frac{\alpha n_T}{a \mu} e^{\mu d}} \quad (15)$$

aus.

Im folgenden wollen wir den Einfluß von β in erster Näherung mitberücksichtigen. In dieser Näherung kennzeichnen wir alle Größen durch den Index 1.

n läßt sich dann nicht mehr direkt aus (4) entnehmen, sondern (4) liefert lediglich den Zusammenhang

$$p = \frac{a \mu e^{-\mu x}}{\beta n} - \frac{\alpha}{\beta}, \quad (16)$$

mit dessen Hilfe sich aus (6) unter Verwendung von (5) für n die Differentialgleichung

$$\begin{aligned} & \alpha n^2 - a \mu e^{-\mu x} n \\ &= \beta \left\{ \frac{k T \varepsilon \varepsilon_0}{e} \frac{n^2}{(n + n_T)} \frac{d^2 n}{dx^2} + \frac{j \varepsilon \varepsilon_0}{e^2 b_n} \frac{n^2}{(n + n_T)^2} \frac{dn}{dx} - \right. \\ & \quad \left. - \frac{k T \varepsilon \varepsilon_0}{e} \left(\frac{n}{n + n_T} \right)^2 \left(\frac{dn}{dx} \right)^2 - n^3 \right\} \end{aligned} \quad (17)$$

ergibt. Zur Lösung dieser Gleichung setzen wir

$$n_1 = n_0 + n',$$

wo wir im Sinne von (7)

$$n' \ll n_0 \quad (18)$$

voraussetzen können. Es gilt dann nach (8)

$$n_0 = \frac{a \mu}{\alpha} e^{-\mu x}$$

und es folgt aus (17)

$$\begin{aligned} & 2 \alpha n_0 n' - a \mu e^{-\mu x} n' \\ &= \beta \left\{ \frac{k T \varepsilon \varepsilon_0 \mu^2}{e^2} \frac{n_0^3}{(n_0 + n_T)} - \frac{j \varepsilon \varepsilon_0 \mu}{e^2 b_n} \frac{n_0^3}{(n_0 + n_T)^2} - \right. \\ & \quad \left. - \frac{k T \varepsilon \varepsilon_0 \mu^2}{e^2} \frac{n_0^4}{(n_0 + n_T)^2} - n_0^3 \right\} \end{aligned} \quad (19)$$

oder

$$\begin{aligned} n' &= - \frac{\beta}{\alpha} n_0^2 \left\{ 1 + \frac{j \varepsilon \varepsilon_0 \mu}{e^2 b_n (n_0 + n_T)^2} - \frac{k T \varepsilon \varepsilon_0 \mu^2}{e^2} \frac{n_T}{(n_0 + n_T)^2} \right\} \\ &= - \frac{\beta}{\alpha} n_0 p_0, \end{aligned} \quad (20)$$

womit sich schließlich

$$n_1 = n_0 \left\{ 1 - \frac{\beta}{\alpha} p_0 \right\} \quad (21)$$

ergibt. Der Vergleich von (21) mit (7) bestätigt die Berechtigung von (18). Mit n_1 finden wir aus (16)

$$p_1 = \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{n_0 - n_1}{n_1} \right) = p_0 \frac{n_0}{n_1} = p_0 \left\{ 1 + \frac{\beta}{\alpha} p_0 \right\} \quad (22)$$

und stellen durch Vergleich mit (21) fest, daß in dieser Näherung dieselbe prozentuale Abweichung für die Elektronen- und Löcherdichte durch den Rekombinationskoeffizienten β verursacht wird.

Für die Feldstärke gilt die Beziehung (5), wo n entsprechend (21) zu verwenden ist und damit dem Einfluß von β Rechnung trägt.

Aus (21) und (5) folgt unter Beachtung von (18)

$$\left(\frac{dU}{dx} \right)_1 = \left(\frac{dU}{dx} \right)_0 + \frac{j}{e b_n} \frac{n'}{(n_0 + n_T)^2} + \frac{kT}{e} \frac{d}{dx} \frac{n'}{n_0 + n_T},$$

oder mit $U_1 = U_0 + U'$

$$U' = \frac{j}{e b_n} \int \frac{n' dx}{(n_0 + n_T)^2} + \frac{kT}{e} \frac{n'}{n_0 + n_T}. \quad (23)$$

Setzen wir n' aus (20) ein, so liefert die zwar einfache, aber etwas umständliche Integration

$$\left. \begin{aligned} U'(x) = & -\frac{\beta}{\alpha} \frac{j^2}{e^3 b_n^2} \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{6} \frac{3n_0 + n_T}{(n_0 + n_T)^3} - \frac{\beta}{\alpha} \frac{j}{e b_n \mu} \times \\ & \times \left\{ \frac{n_0}{n_0 + n_T} - \ln(n_0 + n_T) + \frac{\varepsilon \varepsilon_0 k T \mu^2}{e^2 (n_0 + n_T)^3} \left(n_0^2 - \frac{n_0 n_T}{2} - \frac{n_T^2}{6} \right) \right\} - \\ & - \frac{\beta}{\alpha} \frac{k T}{e} \frac{n_0^2}{n_0 + n_T} \left\{ 1 - \frac{\varepsilon \varepsilon_0 k T \mu^2}{e^2} \frac{n_T}{(n_0 + n_T)^2} \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Die Zusatzspannung, die über dem Kristall liegt, finden wir aus (24) als $U'(d) - U'(a)$. Zur Vereinfachung können wir in Anlehnung an die experimentellen Gegebenheiten bei der Berechnung dieses Ausdruckes die Bedingung $n_{0d} \ll n_T$ bzw. $n_{0a} \gg n_T$ verwenden und finden

$$\left. \begin{aligned} U' = & -j^2 \frac{\beta \varepsilon \varepsilon_0}{6 \alpha e^3 b_n^2 n_T^2} + j \frac{\beta \varepsilon \varepsilon_0 k T \mu}{6 \alpha e^3 b_n n_T} + \\ & + \frac{\beta}{\alpha} \frac{k T}{e} \left\{ n_{0a} + \frac{\varepsilon \varepsilon_0 k T \mu^2}{e^2} \left(\frac{n_{0d}^2}{n_T^2} - \frac{n_T}{n_{0a}} \right) \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

Diskussion

Im folgenden sollen die Ergebnisse der Theorie mit Messungen an CdS-Sandwichzellen verglichen werden, deren technische Einzelheiten an anderer Stelle veröffentlicht sind¹⁰.

Die gemessene *spektrale Verteilung der Photoempfindlichkeit* für konstante eingestrahlte Energie zeigt Fig. 1. Im Ausläuferbereich ähnelt sie — wie zu erwarten — den an Querfeldzellen gemessenen Leitfähigkeitsspektren. Im Gebiet der Grundgitterabsorption fällt die Photoempfindlichkeit der Sandwichzelle dagegen sehr viel steiler nach kürzeren

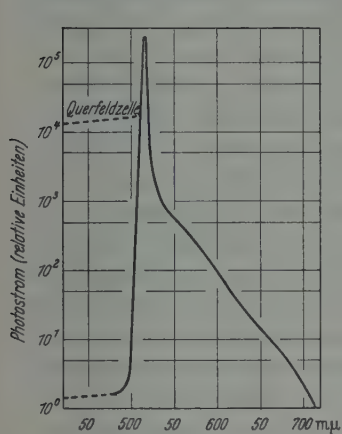


Fig. 1

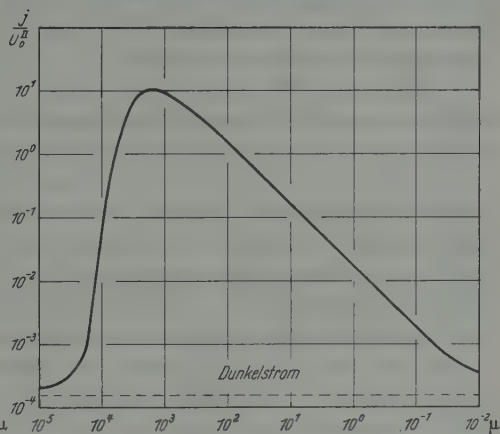


Fig. 2

Fig. 1. Gemessenes Leitfähigkeitsspektrum, auf konstante eingestrahlte Energie bezogen.

Für den gestrichelten Teil der Kurve wurde die Intensitätsmessung extrapoliert

Fig. 2. Photostrom in Abhängigkeit vom Absorptionskoeffizienten aus (13). $a = 10^{14} \text{ sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$; $\alpha = 10^8 \text{ sec}^{-1}$; $nT = 10^{10} \text{ cm}^{-2}$; $d = 10^{-3} \text{ cm}$

Wellenlängen ab als diejenige der Querfeldzelle, deren Leitfähigkeitsspektrum zum Vergleich gestrichelt eingezeichnet ist.

Fig. 2 gibt die aus (13) errechnete Abhängigkeit der Photoleitfähigkeit von Absorptionskoeffizienten wieder. Der Rechnung liegen Parameterwerte zugrunde, die etwa den tatsächlichen experimentellen Verhältnissen entsprechen. Die Gestalt der Kurve ist von der speziellen Wahl der Parameter ziemlich unabhängig; Abänderungen bewirken im wesentlichen Parallelverschiebungen.

Einem quantitativen Vergleich der gerechneten und der gemessenen Kurven steht im Wege, daß der Absorptionskoeffizient als Funktion der Wellenlänge nur stückweise bekannt ist¹¹; vor allem im Grundgitter-

¹⁰ FASSBENDER, J.: Forschungsberichte des WVM Nordrhein-Westf. (im Druck).

¹¹ SEIWERT, R.: Ann. Physik 6, 241 (1949).

gebiet existiert nur eine Messung an Aufdampschichten von Zinkblende-Struktur¹².

Man kann versuchen, die Größe des Absorptionskoeffizienten im Grundgittergebiet abzuschätzen, indem man die Maxima beider Kurven zur Deckung bringt. Das Umbiegen der Empfindlichkeitskurve bei kurzen Wellenlängen ist dann im Rahmen unserer Theorie als Konstanz des Absorptionskoeffizienten im Grundgittergebiet zu deuten. Der gleiche Effekt wurde auch an Quersfeldzellen beobachtet^{13, 14}. Dann erhält man für μ Werte von größenordnungsmäßig 10^4 cm^{-1} , also etwa das Vierfache der Mollwoschen Ergebnisse. Dabei ist zu berücksichtigen, daß schon wegen der unterschiedlichen Kristallstruktur keine exakte Übereinstimmung zu erwarten ist.

Verschiedene Effekte, die in (I) nicht berücksichtigt wurden, können außerdem eine Verfälschung der Messungen verursachen und zu hohe oder zu niedrige Absorptionskoeffizienten vortäuschen.

Die Oberflächenrekombination kann sowohl eine Erhöhung der Rekombinationsrate^{14, 4} als auch über den Zweizentrenmechanismus eine Erniedrigung¹⁵ bewirken. Da bei der Sandwichzelle bei starker Absorption die Gesamtleitfähigkeit hauptsächlich durch die Bereiche niedriger Elektronenkonzentration an der Rückelektrode bestimmt wird, dürfte die Oberflächenrekombination insgesamt zu vernachlässigen sein.

Die Reabsorption von Fluoreszenzstrahlung erniedrigt den Absorptionskoeffizienten scheinbar. Bei den von uns verwendeten, nicht bewußt aktivierten Kristallen, die kaum fluoreszieren, kann sie außer Betracht bleiben.

Ähnlich sollten sich Löcher- und Excitonendiffusion auswirken. Die verschiedenen Untersuchungen dieser Effekte¹⁶⁻¹⁹ führten zu unterschiedlichen Resultaten. Die gemessenen Diffusionslängen betragen zwischen 0,1 und 500 μ und scheinen systematisch von Meßmethode und Aktivierungsgrad abzuhängen.

Der Einfluß einer Diffusion der Löcher ist aus unserer Näherung nicht zu entnehmen. Der Begriff der ambipolaren Diffusion läßt sich sicher nicht anwenden, da eine der wesentlichen Voraussetzungen für die Verwendung des ambipolaren Diffusionskoeffizienten, $j_n = j_p$, nicht erfüllt ist. Auch die Bedingung der Quasineutralität ist im Bereich hoher

¹² MOLLWO, E.: Reichsber. Physik **1**, 1 (1941).

¹³ FASSBENDER, J.: Ann. Physik **5**, 33 (1949).

¹⁴ BUBE, R.H.: Phys. Rev. **101**, 1668 (1956).

¹⁵ FASSBENDER, J.: Z. Physik **145**, 304 (1956).

¹⁶ AUTH, J., u. E.A. NIEKISCH: Z. Naturforsch. **10a**, 1035 (1955).

¹⁷ SOMMERS jr., H.S., R.E. BERRY u. I. SOCHARD: Phys. Rev. **101**, 987 (1956).

¹⁸ BALKANSKI, M., u. I. BROSER: Internat. Congr. on Semicond and Phosphors, Lamisch-Partenkirchen 1956.

¹⁹ DIEMER, G., u. W. HOOGENSTRAATEN: J. Phys. Chem. Solids **2**, 119 (1957).

Absorption nicht mehr zu befriedigen (s. hierzu beispielsweise²⁰). Dagegen sollte die Excitonendiffusion, wenn sie vorhanden ist, bei hohen Absorptionskoeffizienten den Abfall der Photoleitung nach kürzeren Wellenlängen stark vermindern. Die Excitonen können, ungehindert durch das Feld, in Richtung der Rückelektrode diffundieren; bei ihrem Zerfall erzeugen sie Elektron-Loch-Paare auch noch in Bereichen, in denen die anregende Strahlung auf bedeutungslose Werte abgesunken ist. Sie erhöhen die Leitfähigkeit der Gebiete, die den hohen Gesamtwiderstand verursachen. Legt man die von DIEMER und HOOGENSTRAATEN¹⁹ gemessenen Werte zugrunde, so erhält man Elektronenkonzentrationen an der Rückelektrode, die mit unseren Messungen nicht zu vereinbaren sind. Wir möchten daraus schließen, daß die Excitonendiffusion bei unseren Kristallen eine untergeordnete Rolle spielt. Die Gründe dafür sind bei den derzeitigen experimentellen Kenntnissen über Excitonen nicht anzugeben; vermutlich hat der Aktivierungsgrad einen wesentlichen Einfluß*.

Der Zusammenhang zwischen Strom und Intensität läßt sich aus (13) entnehmen. Man sieht, daß allgemein trotz linearer Rekombination keine Proportionalität zwischen eingestrahelter Intensität und Photostrom besteht.

Wie man sich leicht überzeugt, gilt für einen weiten Bereich der Parameter

$$\frac{\alpha n_T}{a \mu} e^{\mu d} \ll 1.$$

Diese Bedingung ist identisch mit der Forderung, daß der Photostrom wesentlich größer sein soll als der Dunkelstrom. Damit erhalten wir aus (13)

$$j = e b_n \frac{a \mu^2}{\alpha} (e^{\mu d} - 1)^{-1} U_0^{\text{II}},$$

d.h. Proportionalität zwischen Einstrahlung und Strom.

Messungen lassen sich praktisch nur im Gebiet des Maximums durchführen. Wegen des steilen Abfalls nach kürzeren und längeren Wellen ist es notwendig, den Anteil an Streulicht aus dem Gebiet hoher Empfindlichkeit außerordentlich klein zu halten. Dies kann nur durch Maßnahmen erreicht werden, die mit hohen Intensitätsverlusten verbunden sind und kaum noch Spielraum für die notwendige Variation der Intensität lassen. Deshalb wurde auf eine spektrale Zerlegung des Lichtes verzichtet. Wie man aus Fig. 1 entnimmt, trägt zum Photostrom hauptsächlich das Gebiet zwischen 510 und 530 m μ bei, für das die obige

* *Anmerkung bei der Korrektur.* Aus neueren Messungen schließt BROSER, daß bei den großen Diffusionslängen ein erheblicher Teil des Energietransports durch Reabsorption von gestreutem Lumineszenzlicht erfolgt. (Vortrag I. BROSER, Physikertagung Heidelberg 1957).

²⁰ ECKER, G.: Proc. Phys. Soc. Lond. B 67, 586 (1954).

Näherung noch gilt. Erwartungsgemäß findet man einen linearen Zusammenhang zwischen Strom und Intensität (Fig. 3).

Die lineare Näherung ($\beta=0$) behält auch noch in Intensitätsbereichen ihre Gültigkeit, in denen sie erfahrungsgemäß bei Querfeldzellen versagt. Dies rührt daher, daß der Gesamtwiderstand in Gebieten merklicher

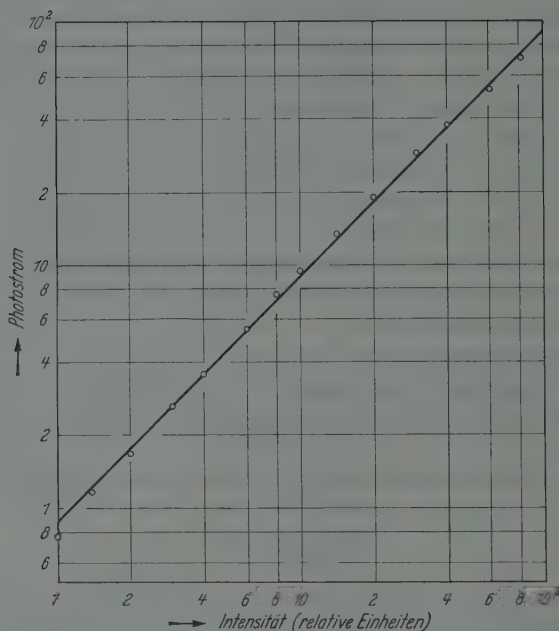


Fig. 3. Photostrom als Funktion der Intensität. Zellenspannung 5,7 V, Ordinatenmaßstab 10^{-5} A

Absorption im wesentlichen durch die Bereiche relativ niedriger Trägerkonzentration an der Rückelektrode bestimmt wird. Hier trifft der lineare Ansatz auch dann noch zu, wenn er an Vorderelektrode nicht mehr anwendbar ist.

Die Strom-Spannungs-Charakteristik der nullten Näherung folgt aus (11). Von den beiden Anteilen (12) und (13) der gesamten über dem Kristall liegenden Spannung ist nur der zweite der Messung direkt zugänglich¹⁶. Der erste würde beim Vorhandensein einer Sperrschicht eine photovoltaische Spannung liefern. Die zur Messung verwandten Zellen waren jedoch mit sog. „Ohmschen“ Kontakten versehen, bei denen durch absichtliche Erzeugung von Oberflächenzuständen dafür gesorgt wird, daß keine Gleichrichtereffekte auftreten können¹⁵. (12) ist identisch mit der Differenz der Quasi-Fermi-Niveaus²¹; die Potentialdifferenz fällt als Verbiegung der Bandränder ab. Der Betrag der Diffusionsspannung berechnet sich im ungünstigsten Falle (starke Einstrahlung, starke

²¹ SHOCKLEY, W.: l. c.

Absorption, niedriger Dunkelstrom) zu etwa 0,5 V, ein größenordnungs-
mäßig sicher richtiger Wert. Hier zeigt sich die Bedeutung der thermisch
angeregten Elektronenkonzentration n_T . Ihre Vernachlässigung führt
zu Diffusionsspannungen von rund 20 V, die offensichtlich zu hoch sind.

Der zweite Anteil der Spannung ist stromproportional, obschon sich
nach (14) eine stromabhängige Raumladung ausbildet. Fig. 4 stellt den
Verlauf der Elektronenkonzentration $n_0(x)$ der Spannung $U_0^{II}(x)$ und
der Raumladung $n(x)$ dar; die Parameter sind so gewählt, daß eine
möglichst sinnfällige Darstellung erreicht wurde. Die gemessenen

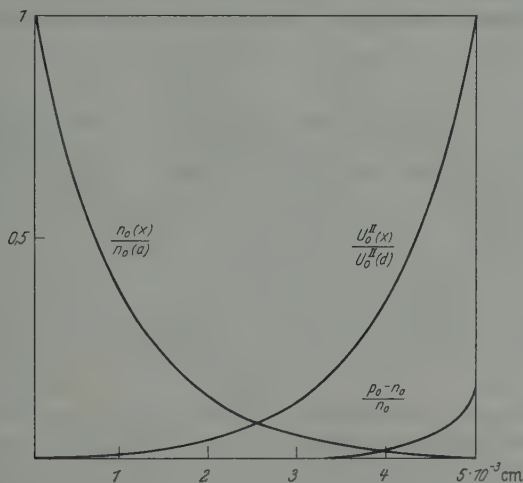


Fig. 4. Relative Elektronenkonzentration, Spannung und Raumladung als Funktion der Schichttiefe.
 $j = 1 \text{ A cm}^{-2}$; $\mu = 5 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$; $d = 10^{-3} \text{ cm}$; $a = 10^{14} \text{ sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$; $\alpha = 10^3 \text{ sec}^{-1}$

Charakteristiken der Fig. 5 zeigen für schwache Absorptionen (570 und
527 $m\mu$) gute Linearität bei negativer Rückelektrode. Die geringfügigen
Abweichungen bei negativer Vorderelektrode im Sinne einer Unter-
proportionalität sind wohl auf die nicht ganz einwandfreie halbdurch-
lässige Vorderelektrode zurückzuführen. Dieser Effekt tritt auch bei
Querstromzellen auf²². Bei starker Absorption (504 $m\mu$) zeigen sich da-
gegen Abweichungen von der Proportionalität, die im Rahmen der
nullten Näherung nicht zu deuten sind.

Für den hier nur in Betracht kommenden Fall starker Absorption
liefert die nächste Näherung eine Zusatzspannung nach (25). Der kon-
stante Anteil von (25) ist für die praktisch erreichbaren Konzentrationen
 n_{0a} gegenüber dem entsprechenden der nullten Näherung zu vernachlässigen;
das gleiche gilt für das lineare Glied im Bereich starker Absorption.
Das quadratische Glied trägt hingegen merklich zum Gesamtspannungsbedarf bei.

²² BUTTLER, W., u. W. MUSCHEID: Ann. Physik **14**, 215 (1954); **15**, 82 (1955).

Einem quantitativen Vergleich von (25) mit den Messungen der Fig. 5 steht im Wege, daß die Parameter α , β , b_n und n_T nur größenordnungsmäßig bekannt sind; infolgedessen wäre es nicht schwierig, durch passende Wahl eine Übereinstimmung herzustellen. Verwenden wir zur Berechnung des Koeffizienten von j^2 die gleichen Daten, die wir auch der Auswertung der nullten Näherung zugrunde gelegt haben, so ergibt sich ein Wert von größenordnungsmäßig $10^5 \text{ VA}^{-2} \text{ cm}^4$. Bei gemessenen Stromdichten von etwa $10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ sollte die vom bimolekularen Rekombinationsanteil verursachte Zusatzspannung also größenordnungsmäßig 0,1 V betragen. Die gemessenen Abweichungen von der

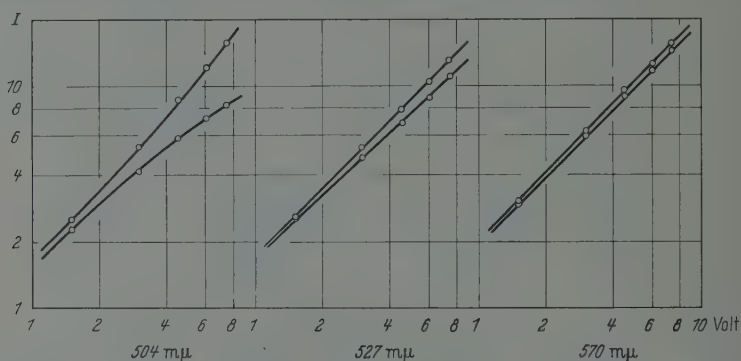


Fig. 5. Strom-Spannungs-Charakteristiken für drei verschiedene Wellenlängen und beide Stromrichtungen. Die oberen Kurven sind bei negativer Rückelektrode gemessen. Ordinatenmaßstab für 504 mμ und 527 mμ 10^{-7} A , für 570 mμ 10^{-8} A .

Linearität sind um etwa einen Faktor 10 höher. (25) liefert also eine Zusatzspannung, die nach Polarität und Größenordnung innerhalb der ziemlich weiten Fehlergrenzen mit den Messungen verträglich ist.

Die oben beschriebene Theorie des Leitungsmechanismus von Sandwichzellen geht aus einem Gleichungssystem hervor, das nicht auf den speziellen Fall der Sandwichzelle zugeschnitten ist; die Gleichungen stellen vielmehr eine allgemeine Formulierung der Transportvorgänge und der Reaktionskinetik dar. Die Besonderheiten der Sandwichzelle sind ausschließlich durch die geometrische Anordnung bedingt. Wenn die Experimente in guter Näherung durch die Theorie beschrieben werden, so kann man hieraus auf die Gültigkeit von (I) schließen. Insbesondere scheinen die Experimente mit der Annahme vernachlässigbar kleiner Löcherbeweglichkeit, wie sie aus den photoelektromagnetischen Messungen folgt, in Einklang zu sein, dagegen nicht mit den großen ambipolaren oder Excitonen-Diffusionslängen, die in letzter Zeit wiederholt berichtet wurden.

Der eine von uns (J. F.) dankt dem Lande Nordrhein-Westfalen für die Mittel zu dieser Arbeit.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg a. d. Lahn

Zur Ausbreitung der Entladung in selbstlöschenden Zählrohren. II*

VON

E. HUSTER und E. ZIEGLER

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 12. September 1957)

In einer früheren Arbeit¹ war gefunden worden, daß in der Entladung auch von selbstlöschenden Zählrohren zahlreiche Photonen entstehen, die vom Löschdampf nicht absorbiert werden und deren Energie zu Photoeffekt an der Kathode ausreicht. Versuchsweise war angenommen worden, daß diese Photonen die Entladung längs des Zählrohres ausbreiten. Hier wird jetzt gezeigt, daß die bisher bekannten Experimente sich mit dieser Annahme ebenso deuten lassen wie mit der früheren Theorie, auch diejenigen, die zu dieser Theorie geführt haben, und daß die bisherigen Widersprüche in den Absorptionsmessungen sich auflösen. Weiter werden experimentelle Möglichkeiten zur Entscheidung zwischen beiden Hypothesen diskutiert.

A. Einleitung

Die in einer früheren Arbeit¹ geschilderten Experimente hatten gezeigt, daß auch in selbstlöschenden Zählrohren Entladungsphotonen entstehen, die im Zählgas nicht merklich absorbiert werden und aus der Kathode Photoelektronen auslösen können. Die Zahl dieser Elektronen ließ daran zweifeln, daß die Entladung sich ausschließlich durch Photoeffekt im Gas innerhalb einer engen drahtnahen Zone ausbreitet, wie die Theorie von KORFF und PRESENT² annimmt. Im Widerspruch zu dieser Theorie haben wir versuchsweise angenommen, daß die Photonen großer Reichweite *allein* die Entladung durch *Photoeffekt an der Kathode* längs des Zählrohres ausbreiten.

Diese Hypothese wird außer durch unsere Experimente und die in I bereits dargelegten Argumente dadurch gestützt, daß die bisher bekannten Zählrohrexperimente sich auch mit dieser Hypothese deuten lassen, und vor allem dadurch, daß dabei die bisherigen Widersprüche sich auflösen. Das soll im folgenden gezeigt werden.

* Vorgetragen auf der Tagung der Physikalischen Gesellschaften Hessen-Mittelrhein und Württemberg-Baden-Pfalz am 30. 4. 1954. Phys. Verh. **5**, 65 (1954).

¹ HUSTER, E., u. E. ZIEGLER: Z. Physik **146**, 281 (1956) (im folgenden mit I bezeichnet).

² KORFF, S.A., u. R.D. PRESENT: Phys. Rev. **65**, 274 (1944).

B. Die „Lokalisationsexperimente“

Als Lokalisationsexperimente haben wir alle Versuchsanordnungen bezeichnet, bei denen auf irgendeine Weise am Draht eine Strecke erzeugt wird, auf der die Einsatzfeldstärke nicht erreicht wird. Bei genügend hohem Löschdampfgehalt der Füllung überbrückt die Entladung diese Strecke nicht und bleibt so auf einen Teil des Drahtes lokalisiert. Hierher gehören die Versuche von STEVER mit dem „Glasperlenzählrohr“ und ihre Varianten von WILKENING und KANNE und die in I beschriebenen Messungen mit dem „Linsenzählrohr“. Wir wollen diese Versuche unter der Annahme deuten, daß die Entladung sich ausschließlich durch Photoeffekt an der Kathode ausbreitet und daß die Photonen, die ihn hervorrufen, im Gas nicht absorbiert werden. Wir beginnen mit dem Linsenzählrohr, da hier quantitative Angaben möglich sind.

1. Das Linsenzählrohr. Fig. 1 zeigt schematisch das Linsenzählrohr. Durch die Spannung U_L am mittleren Rohr C sei die Feldstärke am

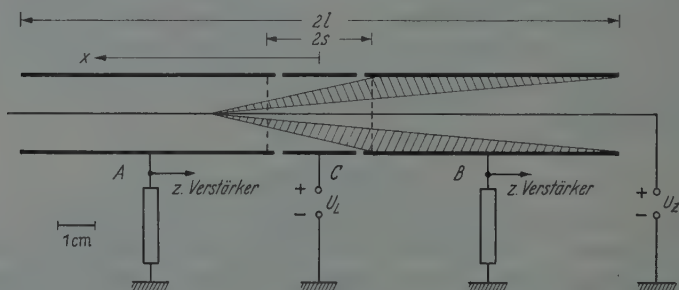


Fig. 1. Linsenzählrohr (schraffiert: Raumwinkel, innerhalb dessen von einem Drahtelement in A ausgehende Photonen die Wand jenseits von $2s$ erreichen können)

Draht auf der Strecke $2s$ unter die Einsatzfeldstärke gesenkt. Eine Entladung in A ruft eine koinzidierende Entladung in B hervor, wenn die in A entstehenden Photonen an der Wand in B mindestens ein Photoelektron auslösen. Die Zahl der Entladungen in A sei N_0 , die der Koinzidenzen N_k . Fig. 2 zeigt die Abnahme von N_k/N_0 mit steigendem U_L (d.h. mit steigendem $2s$) nach einer Messung von MEINECKE³.

Zur Deutung müssen wir a) berechnen, wie die Zahl der von A aus die Wand in B erreichenden Photonen von $2s$ abhängt, b) wissen, wie die Zahl der in A entstehenden Photonen sich mit der Zählspannung U_Z ändert und c) den Zusammenhang zwischen $2s$ und U_L kennen.

a) Der hohlkegelförmige Raumwinkel (s. Fig. 1), innerhalb dessen die Photonen, die von einem Drahtelement an der Stelle x in A ausgehen,

³ MEINECKE, G.: Marburger Diplomarbeit 1951.

die Wand in B jenseits $2s$ erreichen können, ist

$$\Omega(x) = 2\pi \left\{ \frac{l+x}{[(l+x)^2 + R^2]^{\frac{3}{2}}} - \frac{s+x}{[(s+x)^2 + R^2]^{\frac{3}{2}}} \right\}. \quad (1)$$

Wie in I dargelegt, nehmen wir an, daß sich in der Entladung eine relativ kleine Anzahl mehr oder weniger ungestörter Einzellawinen bildet, die statistisch über den Draht verteilt sind. Da Anzahl und Entstehungsort der Lawinen und die Anzahl der in einer Lawine entstehenden Photonen statistisch schwanken, scheint die Berechnung der im Mittel nach B gelangenden Photonenzahl durch Summation über die Lawinen schwierig. Wir werden aber keinen großen Fehler machen,

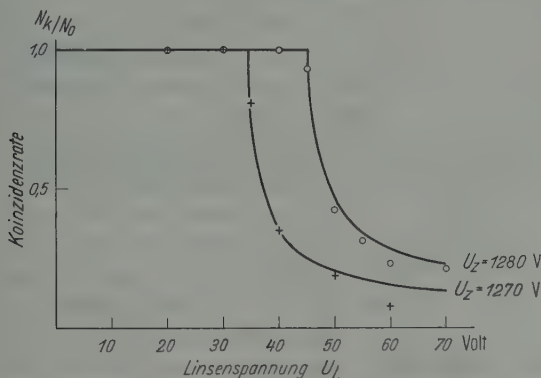


Fig. 2. Koinzidenzrate in Abhängigkeit von der Linsenspannung nach einer Messung von MEINECKE mit einer Füllung von 90 Torr Argon und 10 Torr Alkohol. Einsatzspannung $U_E = 1240$ V. Die eingezeichneten Kurven sind unter Benutzung der Fig. 3, 4 und 5 berechnet

wenn wir die Summe durch ein Integral ersetzen: Wenn im Mittel je cm Draht N_1 Photonen entstehen, so ist die Anzahl, die die Wand in B jenseits $2s$ erreicht, gleich

$$N = \frac{N_1}{4\pi} \int_s^l \Omega(x) dx = \frac{N_1}{2} \left\{ [(2l)^2 + R^2]^{\frac{1}{2}} + [(2s)^2 + R^2]^{\frac{1}{2}} - 2[(l+s)^2 + R^2]^{\frac{1}{2}} \right\}. \quad (2)$$

Sind im Mittel zur Auslösung eines Photoelektrons N_p Photonen erforderlich, so ist für $N \gg N_p$ sicher $N_k/N_0 = 1$; für $N < N_p$ ist bei Messung genügend vieler Zählstöße $N/N_p = N_k/N_0$. Der Übergang zwischen diesen beiden Bereichen, bei $N \approx N_p$, ist aus statistischen Gründen abgerundet. Dies vernachlässigen wir, d.h. wir rechnen so, als ob N_p Photonen stets genau ein Photoelektron auslösen.

Zunächst möge an allen drei Rohrteilen die Einsatzspannung liegen, d.h. es sei gerade noch $N_k/N_0 = 1$. Sobald dann $U_L \neq 0$ und damit $2s \neq 0$

wird, wird $N_k/N_0 < 1$. Die unterste Kurve in Fig. 3 zeigt den für diesen Fall aus Gl. (2) berechneten Abfall von $N/N_p = N_k/N_0$ mit zunehmender

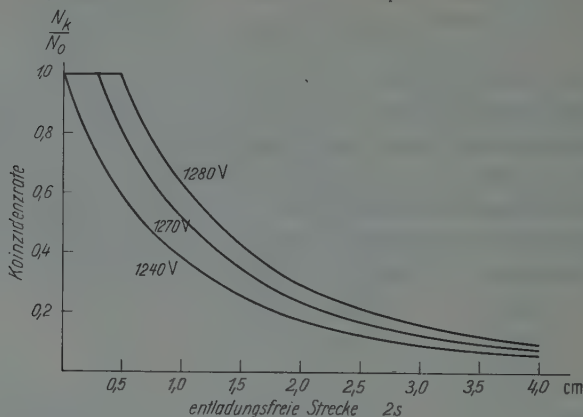


Fig. 3. Koinzidenzrate in Abhängigkeit von der Länge der entladungsfreien Strecke 2 s. Unterste Kurve nach Gl. (2) berechnet, die beiden anderen daraus für $N_k/N_0 \leq 1$ durch Multiplikation der Ordinaten mit 1,35 und 1,65 gewonnen, entsprechend der Meßkurve II in Fig. 4

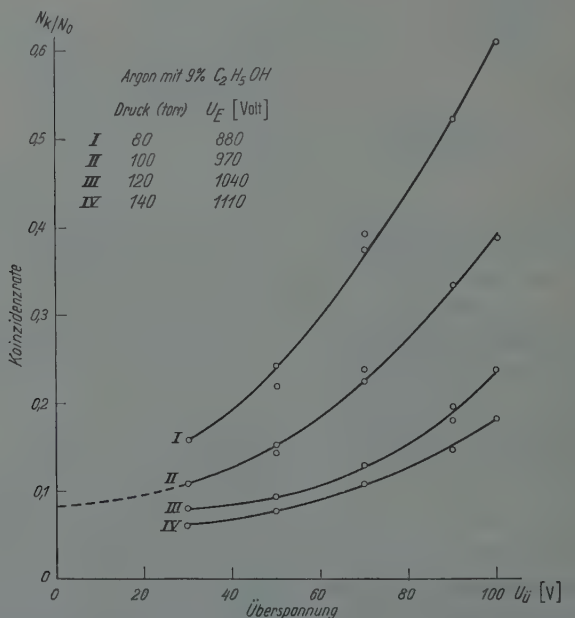


Fig. 4. Koinzidenzrate bei den geschlitzten Zählrohren in Abhängigkeit von der Überspannung bei festem Abstand der Zählrohre. (Für kleine N_k/N_0 ist N_k/N_0 ein Maß der je Entladung entstehenden Anzahl von Photonen)

Länge von 2 s. (Es war $R = 1,1$ cm, $l = 7$ cm. Wegen der Feldstörungen an den Rohrenden würde mit $l = 6,5$ cm gerechnet, doch ist der Unterschied unerheblich.)

b) Die Zunahme der Zahl der Photonen mit steigender Spannung entnehmen wir eigenen Messungen mit den geschlitzten Zählrohren. Kurve II in Fig. 4 zeigt diese Zunahme bei einem Gemisch von 91 Torr Argon und 9 Torr Alkohol. Extrapoliert man die Kurve bis zur Einsatzspannung und setzt dort die Ordinate gleich eins, so findet man bei den Überspannungen von 30 und 40 V Ordinaten von etwa 1,35 und 1,65. In dem von MEINECKE benutzten Gemisch von 90 Torr Argon und 10 Torr Alkohol darf man einen ähnlichen Anstieg erwarten. Bei seinen Zählspannungen (Fig. 2) lag dann die Durchzündewahrscheinlichkeit um die Faktoren 1,35 und 1,65 höher als bei der Einsatzspannung. Die beiden oberen Kurven in Fig. 3 wurden demgemäß durch Multiplikation der Ordinaten der unteren Kurve mit diesen Faktoren gewonnen, wobei natürlich $N_k/N_0 \leq 1$ sein muß.

c) MEINECKE und WALCHER³ berechneten unter zwei verschiedenen Voraussetzungen über die Zündbedingung im Zählrohr (s. I), wie die Länge $2s$ der entladungsfreien Strecke von der Linsenspannung U_L abhängt (Fig. 5). Beide Berechnungen berücksichtigen nicht, daß nahe bei den Enden der entladungsfreien Strecke die Zahl der Photonen je Lawine stark herabgesetzt ist. Gerade die hier entstehenden Photonen aber tragen zum Weiterzünden relativ am meisten bei [wegen Gl. (1)]. Wir haben das berücksichtigt, indem wir zur Auswertung der Messungen die ebenfalls in Fig. 5 dargestellten Kurven benutzt haben, in denen $2s$ noch etwas steiler mit U_L ansteigt als in der steileren der berechneten Kurven. Der Typus der benutzten Kurven ist sicher richtig, wie man leicht auch ohne Rechnung einsieht. Ist nämlich U_Z die Zählspannung an den Rohren A und B und macht man $U_L = U_Z - U_E$, so liegt an C die Einsatzspannung U_E , und es ist $2s = 0$. Bei einer weiteren Erhöhung von U_L um nur wenige Volt muß $2s \neq 0$ werden, und da das Rohr C eine Länge von 2 cm hatte, steigt $2s$ zunächst sehr steil mit wachsendem U_L an. Um aber $2s$ über die Länge von C hinaus auszudehnen, werden relativ hohe Werte von U_L erforderlich sein.

Die in Fig. 2 eingezeichneten Kurven wurden nun durch Kombination der Fig. 5 und 3 gewonnen: Aus Fig. 5 entnimmt man die zu einer bestimmten Linsenspannung U_L gehörige Länge $2s$ des entladungsfreien Raumes, aus Fig. 3 die dafür zu erwartende Koinzidenzrate N_k/N_0

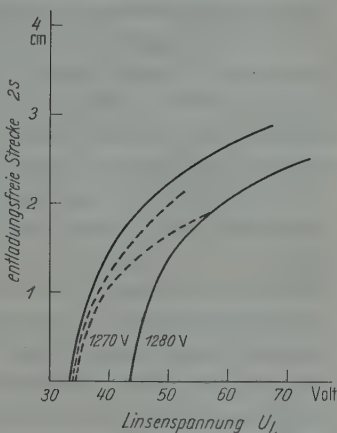


Fig. 5. Länge der entladungsfreien Strecke in Abhängigkeit von der Linsenspannung. Ausgezogen: zur Auswertung benutzte Kurven; gestrichelt: für $U_Z = 1270$ V von MEINECKE und WALCHER berechnet (s. Text)

und trägt sie in Fig. 2 ein. Man sieht, daß die Messungen durch die so erhaltenen Kurven gut wiedergegeben werden.

Die gute Übereinstimmung beruht natürlich zum Teil auf der Wahl der Kurven in Fig. 5. Aber auch eine etwas andere Wahl der im Typus festliegenden Kurven liefert zusammen mit der geometrischen Betrachtung [Gl. (2)] und der Messung in Fig. 4 einen steilen Abfall der Koinzidenzrate von $N_k/N_0=1$ zu kleinen Werten, ohne daß starke Absorption der Photonen im Zählgas angenommen werden muß.

Für diese Deutung spricht, daß die Interpretation der Messungen im Sinne der bisherigen Theorie einen Absorptionskoeffizienten ergab, der wegen seines geringen Wertes mit dieser Theorie nicht vereinbar war und zudem vom Druck und Mischungsverhältnis des Zählgases nicht abhing, und daß außerdem eine unwahrscheinlich hohe Quantenausbeute für Photoeffekt im Gas angenommen werden mußte [s. I).

Da auch die übrigen „Lokalisationsexperimente“ unter Annahme verschwindender Absorption der Photonen gedeutet werden können, kann man sie wohl kaum noch als Stütze der bisherigen Theorie ansprechen.

2. Das Steversche Glasperlenzählrohr und ähnliche Experimente. STEVER⁴ brachte in der Mitte eines Zählrohres auf dem Draht eine Glasperle an. Bei nicht zu hoher Zählspannung und genügend hohem Löschdampfdruck riß die an einem Rohrende gezündete Entladung vor der Perle ab. Einen Hinweis auf die Länge der entladungsfreien Strecke, die durch eine solche Perle erzeugt wird, gibt ein Versuch von CURRAN und RAE⁵. Diese maßen mit zwei Zählrohren von 16 cm Länge und 3 cm Durchmesser. Der Draht in einem der Rohre war glatt, der des anderen war mit Perlen von 2 mm Durchmesser im Abstand von 1 cm besetzt. Die Einsatzspannung des ersten Rohres war 1200, die des zweiten 1500 V. Um am Draht zwischen den Perlen die Einsatzfeldstärke zu erreichen, mußte also die Spannung um 300 V erhöht werden. Daraus darf man schließen, daß bei 1200 V die Einsatzfeldstärke an keiner Stelle des Drahtes erreicht und deshalb die von einer Perle erzeugte entladungsfreie Strecke mindestens 1 cm lang war. Die große Differenz der Einsatzspannungen läßt vermuten, daß sie wesentlich länger war. Eine 2 mm dicke Perle auf dem Draht erzeugt also eine entladungsfreie Strecke von der gleichen Größenordnung wie sie beim Linsenzählrohr vorlag.

Die kleinste, von STEVER benutzte Perle war 0,55 mm dick bei einem Drahtdurchmesser von 0,2 mm. Die entladungsfreie Strecke dürfte also von der Größenordnung 1 cm gewesen sein. Bei Füllung mit einem Argon-Xylol-Gemisch (9:1) von 35 Torr beobachtete er von der

⁴ STEVER, H. G.: Phys. Rev. **61**, 38 (1942).

⁵ CURRAN, S. C., u. E. R. RAE: J. Sci. Instrum. **24**, 233 (1947).

Einsatzspannung $U_E = 790$ V bis herauf zu 840 V praktisch keine Koinzidenzen zwischen den durch die Perle getrennten Rohrhälften. Oberhalb 840 V nahm die Zahl der Koinzidenzen mit steigender Spannung schnell zu, bis schließlich jede Entladung durchzündete.

Diese Beobachtungen entsprechen denen beim Linsenzählrohr. Bei niedrigen Spannungen ist die Zahl der Photonen, die von der einen Drahthälfte aus die Wand jenseits der entladungsfreien Strecke erreichen, zu klein, um dort mit merklicher Wahrscheinlichkeit ein Photoelektron auszulösen. Mit steigender Spannung steigt die Zahl der Photonen, und gleichzeitig wird die entladungsfreie Strecke kürzer, die Koinzidenzrate steigt schnell auf den Wert eins.

Bei höheren Fülldrücken (65 und 100 Torr) oder bei Verwendung einer „Perle“ von etwa 6 mm Länge und 3 mm Durchmesser erhielt STEVER keine merklichen Koinzidenzraten mehr. Das erklärt sich im ersten Fall dadurch, daß bei konstanter Überspannung mit steigendem Druck die Zahl der Photonen rasch abnimmt (vgl. Fig. 4), im zweiten dadurch, daß die entladungsfreie Strecke zu lang war.

Erwähnt sei, daß STEVER das von ihm benutzte Kupferzählrohr mit NO_2 oxydierte. Ob der Versuch ohne diese Oxydation anders ausgefallen wäre, ist nicht bekannt. Doch ist, wie (u. a. eigene) Beobachtungen zeigen, die Beschaffenheit der Kathode nicht ohne Einfluß auf das Verhalten selbstlöschender Zählrohre.

Die Variationen des Versuchs von STEVER durch WILKENING und KANNE⁶ lassen sich auf die gleiche Weise deuten.

C. Absorptionsmessungen

1. ALDER, BALDINGER, HUBER und METZGER⁷. Diese Autoren benutzten bei ihren Messungen zwei Zählrohre, die in einem gasgefüllten Behälter in *konstantem* Abstand von 11 cm angebracht waren. Die Rohrachsen waren ein wenig gegeneinander geneigt, so daß durch Öffnungen in den Rohrenden Photonen aus der Entladung eines der Rohre die Wand des anderen erreichen konnten. Bei nicht-selbstlöschender Füllung (Argon-Luft) war bei einer bestimmten Zählspannung die Koinzidenzrate $N_k/N_0 = 1$. Wurden nun dem Gas steigende Mengen Alkohol (bis 0,5 Torr) beigemengt, so sank N_k/N_0 rasch ab. Aus diesem Absinken wurde ein Absorptionskoeffizient von $\mu = 640 \text{ cm}^{-1}$ (bezogen auf 760 Torr Alkohol) abgeleitet.

Das ist sicher nicht gerechtfertigt. WILKINSON⁸ z. B. macht einen grundsätzlichen Einwand gegen die Meßmethode: Es ist nicht bekannt,

⁶ WILKENING, M. H., u. W. R. KANNE: Phys. Rev. **62**, 534 (1942).

⁷ ALDER, F., E. BALDINGER, P. HUBER u. F. METZGER: Helv. phys. Acta **20**, 73 (1947).

⁸ WILKINSON, D. H.: Ionization Chambers and Counters, S. 175. Cambridge 1950.

wie Anzahl und Spektralverteilung der Entladungsphotonen sich durch den Alkoholzusatz ändern. Deshalb kann man den Absorptionskoeffizienten in einem bestimmten Gemisch mit Zählrohren nur messen, indem man deren Entfernung variiert.

Der starke Abfall der Koinzidenzrate mit steigendem Alkoholdruck dürfte mehrere Ursachen haben. Einmal werden sicher die energiereichen Photonen, die bei Übergängen des Argon in den Grundzustand emittiert werden, vom Alkohol stark absorbiert. Zum andern aber sollte auch die Zahl derjenigen Photonen, die vom Alkohol praktisch nicht absorbiert werden, mit steigendem Alkoholdruck sinken. Über ihre Anzahl und deren Druckabhängigkeit bei Alkoholdrucken bis zu 0,5 Torr ist nichts bekannt. Wenn wir aber unsere Ergebnisse bei hohen Drucken auf dies Gebiet übertragen dürfen, so folgt: Schon bei konstanter Überspannung sinkt die Zahl der entstehenden Photonen mit steigendem Alkoholdruck. Außerdem erhöht der Alkoholzusatz die Einsatzspannung. Bei konstanter Zählspannung sinkt damit die Überspannung und mit dieser sinkt die Zahl der Photonen noch weiter ab.

2. LIEBSON⁹. LIEBSON benutzte zwei Zählrohre (Länge 5 cm, Durchmesser 2,1 cm), die in einem gasgefüllten Behälter so angeordnet waren, daß ihre Achsen eine gerade Linie bildeten. Die einander zugewandten Enden der Rohre waren offen. Aus dem Abfall der Koinzidenzrate mit zunehmender Entfernung der Rohre schloß LIEBSON auf die Absorption, wobei er voraussetzte, daß die Entladung sich durch Photoeffekt im Gas ausbreitet. Unter dieser Voraussetzung kam er zu dem Ergebnis, daß nicht der Löschdampf, sondern das Grundgas die Photonen absorbiert, und daß die Zahl der in der Entladung entstehenden Photonen mit steigendem Löschdampfdruck sinkt. Er erhielt einen Absorptionskoeffizienten von $\mu \approx 50 \text{ cm}^{-1}$, bezogen auf 760 Torr Argon.

LIEBSONs Anordnung ähnelt dem Linsenzählrohr, nur wird die entladungsfreie Strecke durch den Zählrohrabstand erzeugt. Seine Ergebnisse dürften sich also ebenso wie beim Linsenzählrohr unter der Annahme $\mu=0$ geometrisch deuten lassen. Eine quantitative Deutung unter Benutzung von Gl. (2) ist allerdings schwer möglich. Die entladungsfreie Strecke $2s$ muß nämlich bei LIEBSONs Anordnung viel stärker zunehmen als die Entfernung der Zählrohre (10,3 bis 16 mm), da sich die Abweichungen vom radialsymmetrischen Feldverlauf an den Enden der relativ kurzen und weiten Rohre mit wachsender Entfernung rasch vergrößern. Qualitativ aber kann man sagen, daß sich auch mit unserer Annahme ein starker Abfall der Koinzidenzrate mit wachsender Zählrohrentfernung ergibt.

⁹ LIEBSON, S.H.: Phys. Rev. **72**, 602 (1947).

3. ROSE und KORFF¹⁰. ROSE und KORFF fanden, daß in Proportionalzählrohren bei Füllung mit Methan oder mit Wasserstoff-Methan-Gemischen mit einem bestimmten Mindestgehalt an Methan die Impulsgröße genau so mit der Spannung steigt, wie bei Annahme reiner Stoßionisation zu erwarten ist. Bei Wasserstoff-Füllung dagegen steigt sie viel stärker an. ROSE und KORFF schlossen daraus, daß in Wasserstoff die Lawine durch Photoeffekt der Entladungsphotonen verstärkt wird, daß Methan aber diese Photonen unter strahlungslosem Zerfall absorbiert.

Die Befunde in I (und die von LIEBSON⁹) legen eine andere Deutung nahe, da nach ihnen Absorption im Gas durch Photoeffekt nicht auftritt oder nur eine untergeordnete Rolle spielt. Der dem Wasserstoff beigemengte Löschdampf bewirkt vor allem, daß die Zahl der entstehenden Photonen stark herabgesetzt wird. Im folgenden wird der verbleibende Beitrag der Photonen hoher Reichweite zur Impulsgröße abgeschätzt. (Etwa noch entstehende Photonen geringer Reichweite werden vom Löschdampf unter Prädissoziation absorbiert.)

Wenn ein Einzelelektron im Proportionalzählrohr am Draht im Mittel eine Lawine von n Ionenpaaren erzeugt und weiter die Wahrscheinlichkeit dafür, daß je Ionenpaar ein weiteres durch Photoeffekt erzeugt wird, gleich γ ist, so ist der Gasmultiplikationsfaktor $A = n/(1 - n\gamma)$. In I wurde abgeschätzt, daß die Photonen, welche in wasserstofffreien Gemischen bei einem Zählrohrimpuls von 10^8 bis 10^9 Ionenpaaren entstehen, an der Kathode etwa 25 bis einige hundert Photoelektronen auslösen, in Gemischen mit Wasserstoff etwa die zehnfache Anzahl. Lassen wir selbst 10^3 bis 10^4 zu, so wird $\gamma = 10^{-5}$. Mit diesem Wert würde bei $A = 10^3$ der Photoeffekt nur 1% zur Impulshöhe beitragen, bei $A = 10^4$ erst 10%, bei Füllungen ohne Wasserstoff entsprechend weniger. (Fraglich ist allerdings, ob γ im Proportional- und Auslösbereich die gleichen Werte hat.)

Der Wert von γ hängt nur von der Zahl der entstehenden Photonen und der photoelektrischen Ausbeute (im Gas oder an der Kathode) ab. Hier liegt vielleicht eine Möglichkeit vor, unsere Annahme experimentell zu prüfen. Ist sie richtig, so sollte die maximal erreichbare Gasmultiplikation (ohne Verstärkung durch Photoeffekt) für Einzelelektronen um so größer sein, je weniger *weitreichende* Photonen in dem betreffenden Gas entstehen, was etwa in der in I beschriebenen Weise gemessen werden könnte. Es ist nämlich nicht anzunehmen, daß das Zahlenverhältnis der Photonen großer und geringer Reichweite in jedem Gemisch gleich ist.

Die Absorptionsmessungen lassen sich somit auch unter der Annahme verschwindender Absorption deuten. Für diese Deutung spricht besonders, daß bei ihr die bisherigen Widersprüche wegfallen.

¹⁰ ROSE, M. E., u. S. A. KORFF: Phys. Rev. **59**, 850 (1941).

D. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Entladung

Mehrfach ist versucht worden, den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit u , mit der die Entladung sich längs des Zählrohres ausbreitet, und den Zählrohrvariablen (Zählspannung U_z , Druck und Zusammensetzung des Gases, Zählrohrdimensionen) quantitativ zu fassen, wobei Ausbreitung durch Photoeffekt im Gas vorausgesetzt wurde. Wir beschränken uns hier auf die Wiedergabe einer Abschätzung von KORFF¹¹ und zeigen, daß unsere Hypothese dasselbe leistet. Nach KORFF lösen die Photonen jeder Einzellawine im Mittel in einer Entfernung l_s (in Drahtrichtung gemessen) im Gas ein Photoelektron aus, das eine neue Lawine erzeugt, usw. u ist bestimmt durch die „mittlere Schrittlänge“ l_s und die im Mittel für einen Schritt benötigte Zeit t_s . Aus den damaligen Annahmen über den Absorptionskoeffizienten folgt $l_s \approx 1$ mm. t_s wird bestimmt durch die mittlere Anregungszeit der Argonatome, gegen die die Driftzeit des Elektrons zum Draht wegen des geringen Wertes von l_s und der hohen Feldstärke zu vernachlässigen ist. Mit $t_s \approx 10^{-8}$ sec erhält KORFF $u \approx 10^7$ cm/sec, in Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Nimmt man Ausbreitung durch Photoeffekt an der Wand an, so steigen l_s und t_s etwa im gleichen Maße. t_s wird jetzt bestimmt durch die Driftzeit des Elektrons zum Draht, die von der Größenordnung 10^{-7} sec ist. Damit die Entladung sich ausbreiten kann, muß jede der (relativ wenigen) Einzellawinen so viel Photonen liefern, daß mit Sicherheit in dem noch nicht von der Entladung durchlaufenen Teil des Rohres mindestens ein Photoelektron erzeugt wird. Man berechnet leicht, daß dann die mittlere Schrittlänge l_s von der Größenordnung des Zählrohr-radius R wird, $l_s \approx R$. Ist $R \approx 1$ cm, so folgt wieder $u \approx 10^7$ cm/sec.

Genügend genaue Messungen der Ausbreitungsgeschwindigkeit u sollten zu einer experimentellen Entscheidung über den Ausbreitungsmechanismus führen können. Breitet sich die Entladung durch Photoeffekt im Gas aus, so ist u bei gegebener Gasfüllung und gegebenem Drahtradius ausschließlich durch die Feldstärke an der Drahtoberfläche bestimmt und unabhängig vom Radius R und vom Material der Kathode. Breitet sich die Entladung durch Photoeffekt an der Kathode aus, so kann das anders sein. Mit zunehmendem R steigt dann sowohl l_s als auch t_s an. Es sollten sich aber selbstlöschende Gasmischungen finden lassen, bei denen der Quotient u dieser beiden Größen nicht unabhängig von R ist. Immerhin ist es möglich, daß u sich nur wenig mit R ändert. Da wir zur Zeit mit einer entsprechenden Untersuchung beschäftigt sind, können wir eine ins einzelne gehende Auseinandersetzung mit den bisherigen Theorien zurückstellen.

¹¹ KORFF, S. A.: Rev. Sci. Instrum. **24**, 1071 (1953).

E. Die Einsatzspannung

Breitet sich die Entladung durch Photoeffekt im Gas aus, so darf die Einsatzfeldstärke am Draht nicht vom Kathodenradius R abhängen, oder: die „normierte“ Einsatzspannung $U_N = U_E / \ln(R/r)$ darf bei gegebenem Drahtradius r und gegebenem Zählgas nicht von R abhängen. Breitet sich die Entladung dagegen durch Photoeffekt an der Kathode aus, so sollte U_N mit zunehmendem R abnehmen. Wie in I, S. 293 dargestellt, bildet nämlich die Ladung jeder Einzellawine am Draht eine Störzone, innerhalb derer sich keine weiteren Lawinen bilden können. Der Raumwinkel Ω , innerhalb dessen die Photonen aus der Lawine die Wand außerhalb der Störzone erreichen können, ist (bei beliebig langem Zählrohr) um so größer, je größer R ist. Auch die Rohrlänge l sollte auf U_N Einfluß haben: Ω ist um so größer, je größer unter sonst gleichen Umständen l ist. Insgesamt sollte also U_N mit zunehmendem R und l abnehmen.

Vorliegende Beobachtungen^{12,13} scheinen zu zeigen, daß dies tatsächlich der Fall ist. Doch könnte der Einwand erhoben werden, daß die hierbei verwendeten Zählrohre so kurz waren, daß die beobachteten Änderungen von U_N vielleicht durch die Feldstörungen an den Zählrohrenden hervorgerufen sein könnten. Eine Untersuchung mit sehr langen oder endeffektfreien Zählrohren könnte eine Entscheidung liefern.

Herrn Professor Dr. WALCHER danken wir für fördernde Diskussionen.

¹² DE VRIES, H. L., u. G. W. BARENDSEN: *Physica*, Haag **18**, 927 (1952).

¹³ BLANC, D., u. M. SCHÉRE: *C. R. Acad. Sci. Paris* **228**, 2018 (1949).

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Hannover

Über die typischen Erscheinungsformen im Spektrum dichter Plasmen. I

(Theoretische Grundlagen)

Von

H. BARTELS und R. BEUCHELT

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 3. August 1957)

Es wird die von einem der Verfasser entwickelte Theorie der Selbstumkehr vereinfacht und zu einer Theorie der spektralen Strahldichtevertelung in optisch dichten Bogensäulen erweitert.

§ 1. Zielsetzung und Einteilung der Untersuchung

In einer vor kurzem publizierten Arbeit berichtet H. MEIER¹ über Untersuchungen an einer Quecksilberhöchstdrucklampe: Dem stationär brennenden Bogen einer HBO 200 (Osram) wird eine Kondensator-entladung (Kapazität 1 μ F, Spannungen von 300 bis 1200 V) überlagert und das Spektrum im Augenblick maximaler Emission aufgenommen. Die Temperatur in der Achse der Entladung — im stationären Bogen nach Messungen von GÖING, MEIER und MEINEN² 7800° K — steigt dabei von 9500° K bei der Stoßspannung 300 V auf 20000° K bei der Stoßspannung 1200 V. Infolge des hohen Drucks — bei stationärem Betrieb etwa 60 Atm — kennzeichnen sich die Spektren durch einen außerordentlich starken kontinuierlichen Grund und die Mannigfaltigkeit der Konturen, mit denen sich die Linienemission auf und im kontinuierlichen Grund abzeichnet.

In den Spektren für die einzelnen Stoßspannungen hat MEIER die Verteilung der Strahldichte absolut gemessen. Diese spektralen Strahldichtevertelungen sollen hier einer eingehenden Analyse unterworfen werden. Es ist Ziel dieser Analyse, im Bild der Wandlung, die die Strahldichte in den Spektren mit wachsender Stoßspannung durchläuft, diejenigen Züge aufzuzeigen, die für Säulen hoher Temperatur und hohen Drucks ganz allgemein charakteristisch sind. Die Messungen MEIERS spielen hier also nur die Rolle des Beispiels, an dem die typischen Erscheinungsformen im Spektrum dichter und sehr heißer Säulenplasmen behandelt und gedeutet werden.

¹ MEIER, H.: Z. Physik **149**, 40 (1957).

² GÖING, W., H. MEIER u. H. MEINEN: Z. Physik **140**, 376 (1955).

Die Analyse der gemessenen Strahldichteverteilungen hat von den Beziehungen auszugehen, die die aus der Säule emittierte Strahldichte mit den physikalischen Gegebenheiten in der Säule verknüpft. In einer Reihe von Arbeiten, in denen der eine von uns³ auf sehr allgemeiner Basis eine Theorie der Emission aus inhomogener Schicht entwickelt hat, werden diese Zusammenhänge durch einen Formalismus erfaßt, der unmittelbar auf eine quantitative Behandlung der Selbstumkehr und damit auf die Möglichkeit führt, an Linien mit Selbstumkehr aus den Kuppenstrahldichten* die Temperaturen in der Säule zu bestimmen. Die in den zitierten Arbeiten entwickelte Darstellung für die aus einer Bogensäule emittierte Strahldichte beruht zum Teil auf Näherungen formaler Natur. Infolgedessen läßt sich ihre Ableitung in Strenge auch nur formal mathematisch begründen. Durch diese Form der Ableitung wird der physikalische Gehalt der neuen Formulierung nicht ohne weiteres evident und seine nachträgliche Interpretation wurde dadurch eingeengt und mit Einzelheiten belastet, daß die zitierten Untersuchungen vor allem auf eine Theorie der Linienumkehr und der Temperaturmessung ausgerichtet waren. Um die neue Darstellung der Strahldichte für die viel weiter greifende Zielsetzung dieser Arbeit — der allgemeinen Diskussion von Spektren dichter Plasmen — fruchtbar zu machen, sei hier zunächst ein Gedankengang gegeben, der — unter Verzicht auf mathematische Beweise — den Aufbau der Strahldichtedarstellung und die für unsere Zielsetzung entscheidenden Eigenschaften dieser Formulierung allgemeiner und unter stärkerer Betonung der physikalischen Bedingungen interpretiert. Dieser Gedankengang wird in Teil I dieser Arbeit entwickelt. Er wird dann in Teil II der Diskussion der von H. MEIER gemessenen Strahldichteverteilungen zugrunde gelegt, um an ihnen die charakteristischen Formen zu demonstrieren, in denen sich der Zusammenhang zwischen Strahldichte und Säule im Spektrum dichter Plasmen auswirkt.

In dem hier vorliegenden ersten Teil faßt §2 die Grundlagen für eine Darstellung der Beziehungen zwischen Strahldichte und Säule in einer Form zusammen, die sich der erweiterten Zielsetzung anpaßt. In §3 wird die Darstellung der aus einer Säule emittierten Strahldichte in sehr einfacher und physikalisch durchsichtiger Weise auf die von BARTELS aufgestellte Form gebracht, soweit das ohne Rückgriff auf die von BARTELS durchgeführten mathematischen Beweise möglich ist. Das Ergebnis dieser Beweise wird physikalisch interpretiert. §4 zeigt, wie sich die Annahme einer örtlich variablen Temperatur in dieser Darstellung

* Unter den „Kuppen“ einer Selbstumkehr seien die beiden Maxima verstanden, die das Umkehrminimum flankieren.

³ BARTELS, H.: Z. Physik **125**, 597 (1949); **126**, 108 (1949); **127**, 243 (1950); **128**, 546 (1950); **136**, 411 (1953).

der Strahldichte auswirkt. §5 faßt das Ergebnis im Hinblick auf die Aufgabe — Diskussion der spektralen Strahldichteverteilung als Ganzes — noch einmal zusammen.

§ 2. Grundlagen für eine allgemeine Darstellung der aus einer Bogensäule emittierten Strahldichteverteilung

An den Strahldichteverteilungen, die MEIER in den Spektren seiner Stoßentladungen gemessen hat, sollen die Züge deutlich gemacht und diskutiert werden, die ganz allgemein für die Emission aus dichten Bogenplasmen charakteristisch sind. Diese Züge ergeben sich aus der Form, die der Zusammenhang zwischen der Strahldichte und den physikalischen Gegebenheiten der emittierenden Schicht *speziell für eine Bogensäule*, annimmt. Hier sollen zunächst die Grundlagen für die Formulierung dieses Zusammenhangs unter so allgemeinen Gesichtspunkten zusammengefaßt werden, wie es die Aufgabe, die hier gestellt wird, erfordert.

Die Strahldichte I_λ , die auf einem bestimmten Strahl aus der Säule emittiert wird, ist durch die Verteilung des Emissionskoeffizienten ε_λ und des Absorptionskoeffizienten κ längs des Strahls eindeutig festgelegt. Ist x die Koordinate auf dem Strahl (Nullpunkt in der Mitte der Schicht, x_0 Koordinate des vorderen Randes), so wird

$$I_\lambda = \int_{-x_0}^{+x_0} \varepsilon_\lambda(x) \cdot e^{-\int_x^{x_0} \kappa(x') dx'} dx. \quad (1)$$

In diese Beziehung, die sich lediglich auf die Definitionen von I_λ , ε_λ und κ gründet, aber keine Beziehungen zwischen ε_λ und κ voraussetzt, sind jetzt die spezifischen Eigenschaften der Bogensäule, soweit sie sich auf die Emission auswirken, als Annahmen über ε_λ und κ einzutragen. Wir idealisieren die Eigenschaften der Bogensäule durch drei Annahmen:

1. *Annahme:* In jeder zur Säulenachse senkrechten Ebene — wir beschränken uns hier auf Beobachtungsstrahlen in diesen Ebenen — sollen alle physikalischen Größen, also auch ε_λ und κ nur vom Achsenabstand abhängen.

2. *Annahme:* Die durch

$$J_\lambda = \frac{\varepsilon_\lambda}{\kappa}$$

definierte Ergiebigkeit nimmt mit wachsendem Achsenabstand monoton ab.

3. *Annahme:* Überall in der Säule soll die korpuskulare Energieverteilung einer Boltzmann-Verteilung entsprechen, sich also durch eine vom Ort abhängige Temperatur beschreiben lassen.

Die sich aus diesen Annahmen ergebenden Folgerungen müssen benutzt werden, um die *speziellen* Eigenschaften, durch die sich der Zusammenhang zwischen Strahldichte und emittierender Schicht bei einer *Bogensäule* auszeichnet, nun auch in der Formulierung dieses Zusammenhangs kenntlich zu machen. Dazu bedarf es der Einführung geeigneter Bestimmungsstücke für die physikalischen Gegebenheiten in der Säule. Statt ε_λ und κ führen wir J_λ und κ als kennzeichnende Größen ein, weil dann die spezifischen Eigenschaften des Bogengases und der Druck nur noch über κ in die Darstellung eingehen. Denn nach der 3. Annahme dürfen wir

$$\frac{\varepsilon_\lambda}{\kappa} = J_\lambda = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot e^{-\frac{hc}{\lambda} \cdot \frac{1}{kT}} \quad (2)$$

setzen. Somit wird aus (1)

$$I_\lambda = \int_{-x_0}^{+x_0} J_\lambda(x) \cdot \kappa(x) \cdot e^{-\int_x^{x_0} \kappa(x') dx'} \quad (3)$$

Wir machen zunächst nur Gebrauch von den beiden ersten Annahmen und führen die 3. Annahme erst nachträglich in das Resultat ein (§ 4). Nach den beiden ersten Annahmen fällt die Ergiebigkeit auf jedem Strahl von einem Maximalwert $J_{\lambda\max}$ in der Schichtmitte nach beiden Seiten hin symmetrisch und monoton ab. Außerdem ist die Verteilung des Absorptionskoeffizienten auf dem Strahl symmetrisch zum gleichen Punkt wie J_λ . Die Formen für den radialen Abfall der Ergiebigkeit werden durch die Annahmen nicht beschränkt, werden also nur durch die beiden Fälle begrenzt, die die Möglichkeit eines monotonen Abfalls überhaupt einschließen. Im ersten Fall — der homogenen Schicht — bleibt J_λ bis an den Säulenrand konstant und fällt dann unstetig auf Null. Im zweiten Fall zieht sich die Ergiebigkeit beliebig dicht um die Säulenachse zusammen und sinkt in den übrigen Teilen der Säule auf Null, so daß ein leuchtender Faden mit nur absorbierender Hülle entsteht.

Für die Wahl der Bestimmungsstücke erweist es sich als zweckmäßig, die Verteilung von J_λ und κ längs des Beobachtungsstrahls durch die Verteilung der Relativwerte zu kennzeichnen. Es bedarf dann nur noch je einer Angabe, die die Absolutwerte festlegt. Für die Ergiebigkeit

* Daß die Annahme einer Boltzmann-Verteilung auch in inhomogener Schicht ausreichende Voraussetzung für (2) ist, wurde bereits in einer früheren Arbeit gezeigt [Bartels, H.: Z. Physik **136**, 411 (1953). Unabhängig davon wurde die gleiche Frage unter etwas anderen Bedingungen auch von Mandelstam und Suchodrew untersucht: Mandelstam, S.L., u. N.K. Suchodrew: Akad. Wiss. SSSR., Physik. Reihe **19**, 11 (1955)]. In der Formulierung (2) ist die erzwungene Emission nicht berücksichtigt. Sie spielt für die spätere Diskussion keine wesentliche Rolle. Ihre Berücksichtigung würde die Darstellung nur unnötig belasten.

wählen wir dazu $J_{\lambda\max}$, für den Absorptionskoeffizienten die optische Schichtdicke

$$\tau_0 = \int_{-x_0}^{+x_0} \kappa(x) dx.$$

Die Verteilung der Relativwerte wird dann durch $\frac{J_\lambda(x)}{J_{\lambda\max}}$ und durch $\frac{\kappa(x)}{\tau_0}$ beschrieben.

§ 3. Aufstellung und physikalische Interpretation der Strahldichtedarstellung

Eine Darstellung der Strahldichte mit Hilfe der oben definierten Bestimmungsstücke muß stets auf eine Form führen, bei der die Strahldichte der maximalen Ergiebigkeit proportional ist und der Proportionalitätsfaktor nur noch von τ_0 und von den beiden relativen Verteilungen abhängt, die weiterhin auch als „Aufbau“ der Säule zusammengefaßt werden sollen. Um einen direkten Weg zu dieser Darstellung aufzuzeigen, gehen wir von der Leistung aus, die insgesamt längs des ganzen Beobachtungsstrahles in das die Strahldichte definierende Einheitsbündel hinein emittiert wird. Sie ist

$$\int_{-x_0}^{+x_0} \varepsilon_\lambda(x) dx = \int_{-x_0}^{+x_0} J_\lambda(x) \kappa(x) dx. \quad (4)$$

Von dieser Strahlungsleistung tritt aber infolge der Reabsorption nur ein Bruchteil Φ in der Strahldichte aus der Säule heraus, so daß

$$J_\lambda = \Phi \cdot \int_{-x_0}^{+x_0} J_\lambda(x) \cdot \kappa(x) dx. \quad (5)$$

Für das Integral ist die Form, in der die oben definierten Bestimmungsstücke eingehen, mit

$$\int_{-x_0}^{+x_0} J_\lambda(x) \cdot \kappa(x) \cdot dx = J_{\lambda\max} \cdot \tau_0 \cdot \int_{-x_0}^{+x_0} \frac{J_\lambda(x)}{J_{\lambda\max}} \cdot \frac{\kappa(x)}{\tau_0} \cdot dx \quad (6)$$

sofort aufzuzeigen. Fassen wir $\tau_0 \cdot \Phi$ zu einer Funktion $Y(\tau_0)$ zusammen und setzen wir

$$\int_{-x_0}^{+x_0} \frac{J_\lambda(x)}{J_{\lambda\max}} \cdot \frac{\kappa(x)}{\tau_0} \cdot dx = M, \quad (7)$$

so haben wir mit

$$J_\lambda = J_{\lambda\max} \cdot M \cdot Y(\tau_0) \quad (8)$$

bereits die äußere Form der Bartelsschen Darstellung erreicht.

Der Faktor M ist, wie (7) zeigt, im Grenzfall der homogenen Schicht gleich 1. In diesem Fall ist die eingestrahlte Leistung $J_{\lambda\max} \cdot \tau_0$. Damit ergibt sich für M eine sehr einfache physikalische Deutung: M mißt

nach (4) und (7) den Bruchteil, um den die eingestrahlte Leistung durch den radialen Abfall der Ergiebigkeit sinkt. M hängt nur vom „Aufbau“ der Schicht ab und läßt sich nach (7) auch formal sehr anschaulich interpretieren. Man erhält M offenbar, wenn man $\frac{J_\lambda(x)}{J_{\lambda\max}}$ längs des Strahles mit der Gewichtsichte $\frac{\kappa(x)}{\tau_0}$ mittelt. M wächst also, wenn sich die relative Verteilung des Absorptionskoeffizienten in Bereiche höherer Ergiebigkeit verlagert*, kann aber höchstens gleich 1 werden (Grenzfall der homogenen Schicht**).

Der Bruchteil Φ muß außer von τ_0 auch von der relativen Verteilung der Emission und der Absorption längs des Strahles und damit von $\frac{J_\lambda(x)}{J_{\lambda\max}}$ und $\frac{\kappa(x)}{\tau_0}$ abhängen. Die Mannig-

faltigkeit der Funktionen $\tau_0 \cdot \Phi(\tau_0) = Y(\tau_0)$ ergibt sich also aus der Mannigfaltigkeit der nach der ersten und zweiten Annahme zugelassenen Verteilungen der Ergiebigkeit und der nur durch die

Symmetrieforderung eingeschränkten Verteilung des Absorptionskoeffizienten. Es ist leicht zu zeigen, daß dem Grenzfall „homogene Schicht“ die Y -Funktion $1 - e^{-\tau_0}$ und dem Grenzfall „leuchtender Faden

in absorbierender Hülle“ die Funktion $\tau_0 \cdot e^{-\frac{\tau_0}{2}}$ entspricht***. Beide Kurven sind in Fig. 1 eingetragen. Bei verschwindendem τ_0 nähert sich

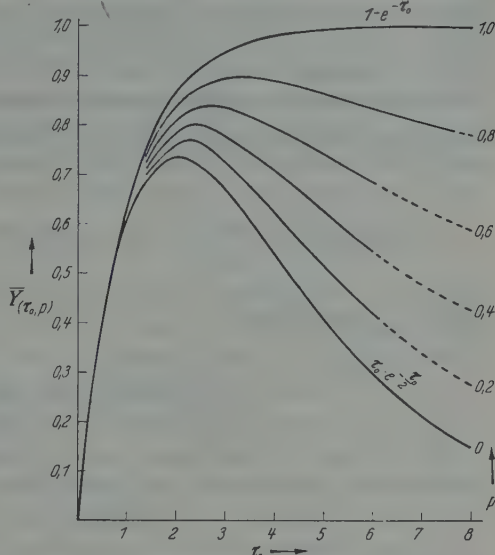


Fig. 1. Die einparametrische Kurvenschar $\tau_0 \cdot \Phi = \bar{Y}(\tau_0, \rho)$

* So wird M , wenn wir mit der 3. Annahme eine radial abfallende Temperatur einführen, unter sonst gleichen Bedingungen am kleinsten in Resonanzlinien des Bogenspektrums, größer in Bogenlinien, die auf gehobenen Termen enden, wie auch für die Emission im Kontinuum und am größten in Funkenlinien.

** Im anderen Grenzfall — leuchtender Faden in absorbierender Hülle — erreicht M mit $M=0$ die untere Grenze, wie ebenfalls (7) ausweist. Der Grenzfall hat natürlich nur formal Bedeutung, erleichtert aber den Überblick über die Gesamtheit der Vorgänge.

*** Für eine homogene Schicht ist $I_\lambda = J_\lambda(1 - e^{-\tau_0})$. Vollzieht man den Übergang von (8) aus, so wird $M=1$ und $J_{\lambda\max} = J_\lambda$, also $Y(\tau_0) = 1 - e^{-\tau_0}$. Im zweiten

Grenzfall ist $\Phi = e^{-\frac{\tau_0}{2}}$, also $Y(\tau_0) = \tau_0 \cdot e^{-\frac{\tau_0}{2}}$.

Φ unabhängig vom „Aufbau“ der Säule dem Grenzwert 1, laufen also *alle* Funktionen $Y(\tau_0)$ in die lineare Funktion $f(\tau_0) = \tau_0$ ein. Erst mit wachsendem τ_0 läuft die Kurvenmannigfaltigkeit immer mehr auseinander. Es läßt sich nun weiter zeigen, daß alle $Y(\tau_0)$ -Kurven zwischen den beiden Grenzkurven verlaufen und daß sich die ganze Mannigfaltigkeit der Kurven mit ausreichender Näherung in einem nach oben begrenzten Schichtdickenbereich durch eine einparametrische Schar $\bar{Y}(\tau_0, p)$ darstellen läßt, bei der nur noch der Parameter p vom „Aufbau“ der Schicht abhängt. Aber diese Aussagen lassen sich in der notwendigen Allgemeinheit nur dadurch beweisen, daß die Beziehungen zwischen der Darstellung (5) und der grundlegenden Formel (3) einer mathematischen Analyse unterzogen werden*. Aus ihr ergibt sich für die einparametrische Schar, von der einige Kurven in Fig. 1 eingezeichnet sind**,

$$\bar{Y}(\tau_0, p) = e^{-\tau_0} \left\{ \left[\frac{\tau_0}{2} (1 - p) + p \sin \frac{\tau_0}{2} \right] + \frac{1}{\sqrt{p}} \sin \frac{\tau_0 \sqrt{p}}{2} \right\} \quad (9)$$

und für den Parameter

$$p = 12 \frac{\int_{-\tau_0}^{+\tau_0} \left[\int_0^x \frac{\kappa(x')}{\tau_0} dx' \right]^2 \cdot \frac{J_\lambda(x)}{J_{\lambda\max}} \cdot \frac{\kappa(x)}{\tau_0} \cdot dx}{\int_{-\tau_0}^{+\tau_0} \frac{J_\lambda(x)}{J_{\lambda\max}} \cdot \frac{\kappa(x)}{\tau_0} \cdot dx} \quad (10)$$

Die Werte 0 und 1, zwischen denen p variiert, entsprechen wieder den beiden oben mehrfach erwähnten Grenzfällen. Wie M wird auch p größer, wenn sich die relative Verteilung des Absorptionskoeffizienten in Bereiche höherer Ergiebigkeit verlagert.

Letzteres ist hier nicht so einleuchtend wie bei M und sei deshalb kurz bewiesen. Dazu führen wir zweckmäßigerweise mit

$$\xi = \int_0^x \frac{\kappa(x')}{\tau_0} dx'$$

* Beweise und Ableitung der Formeln für $\bar{Y}(\tau_0, p)$ und für p bei BARTELS, H.: Z. Physik **125**, 597 (1949). Dort ist ein störender Druckfehler zu berichtigen. Auf S. 600 ist in der dritten Formelzeile von unten statt M auf der rechten Seite der Gleichung $M \cdot J_{\nu m}$ zu setzen.

** Die Kurven sind bis zu dem Punkt durchgezogen, an dem der größtmögliche Fehler die Grenze 5% erreicht. An den jeweiligen Maxima ist der mögliche Fehler überall wesentlich kleiner als 1%.

eine relative optische Länge als Koordinate ein. Es wird dann

$$p = 12 \cdot \frac{\int_{-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} \xi^2 \cdot \frac{J_\lambda(\xi)}{J_{\lambda\max}} \cdot d\xi}{\int_{-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} \frac{J_\lambda(\xi)}{J_{\lambda\max}} d\xi}.$$

Rein formal läßt sich dieser Ausdruck als quadratischer Mittelwert der Koordinate ξ mit der Gewichtsfunktion $\frac{J_\lambda(\xi)}{J_{\lambda\max}}$ auffassen. Wenn sich die relative Verteilung der Absorption auf der x -Achse in Bereiche höherer Ergiebigkeit verlagert, wenn also $\int_0^x \frac{\kappa(x')}{\tau_0} dx'$ für jedes x außer für $x = 0$ und $x = \pm x_0$ größer wird, äußert sich das im ξ -System dadurch, daß alle Werte der Funktion $\frac{J_\lambda}{J_{\lambda\max}}$ mit Ausnahme der Werte für Mitte und Rand nach außen wandern. Damit aber wird der Mittelwert von ξ^2 und so auch p größer.

Eine besondere Rolle bei der Diskussion der Strahldichteverteilungen spielen die Maximalwerte \bar{Y}_{\max} der Funktionen $\bar{Y}(\tau_0, p)$ und die kritischen Schichtdicken $\hat{\tau}_0$, bei denen sie durchlaufen werden. Beide Größen sind durch den jeweiligen Parameter p eindeutig festgelegt.

In Ergänzung des strengen mathematischen Beweises sei hier die Abhängigkeit der Strahldichte von der Schichtdicke τ_0 , wie sie sich in der Form der $\bar{Y}(\tau_0, p)$ -Kurven dokumentiert, physikalisch anschaulich gemacht, weil sich aus einer solchen Interpretation wertvolle Gesichtspunkte für die Diskussion der gemessenen Strahldichteverteilungen ergeben. Um die Einwirkung der Absorption auf die Strahldichte, wie sie sich in unserer Darstellung auswirkt, anschaulich zu machen, halten wir die Bestimmungsstücke $J_{\lambda\max}$, $\frac{J_\lambda(x)}{J_{\lambda\max}}$ und $\frac{\kappa(x)}{\tau_0}$ fest und lassen τ_0 von kleinsten bis zu beliebig hohen Werten wachsen. Dann wächst $\varepsilon_\lambda(x)$ überall proportional zu τ_0 . Betrachten wir nun die Anteile, die die Emission aus verschiedenen Tiefen zur Strahldichte beisteuert, so ergibt sich folgendes Bild: Solange τ_0 noch sehr klein gegen 1 ist, überlagern sich in der Strahldichte die Anteile aus verschiedenen Tiefen ohne merkliche Absorptionsverluste. Für sehr kleine τ_0 wächst also die Strahldichte ebenso wie die Emissionskoeffizienten, also proportional zu τ_0 . Aber mit zunehmendem τ_0 wirkt in den einzelnen Anteilen das Wachsen der Absorptionsverluste der Zunahme der Emission um so stärker entgegen, je höher die Absorptionsverluste werden, je tiefer also die Schichten liegen, aus denen die Anteile emittiert werden, bis schließlich die Zunahme der Absorptionsverluste die Zunahme der Emission kompensiert und übertrifft. Hat ein aus bestimmter Tiefe stammender Strahldichteanteil diesen Punkt erreicht, so wird er mit weiter wachsendem τ_0

beliebig klein trotz des proportional zu τ_0 wachsenden Emissionskoeffizienten*. Bei höheren τ_0 schiebt sich also von hinten beginnend, eine Zone immer weiter in den Bogen hinein, deren Emission praktisch keinen Beitrag zur Strahldichte liefert. Für sehr hohe τ_0 wird die merklich in die Strahldichte emittierende Schicht immer stärker an den vorderen Säulenrand gedrängt. Wäre die Säule eine homogene Schicht, so würde die Strahldichte bei diesem Prozeß monoton wachsend asymptotisch in die konstante Ergiebigkeit der Schicht eingehen. In unserem Fall aber wirkt sich der radiale Abfall der Ergiebigkeit aus: Die noch merklich zur Strahldichte beitragende Schicht wird immer mehr in diesen Abfall hinausgedrängt. Dabei aber fällt die Strahldichte wie bei einer unendlich dicken Schicht, deren Ergiebigkeit immer kleiner wird. Im ganzen gesehen steigt also die Strahldichte mit wachsendem τ_0 zunächst an, muß dann aber ein Maximum durchlaufen, um anschließend monoton abzufallen, wie es den von BARTELS berechneten Kurven entspricht. Diese anschauliche Deutung läßt auch erkennen, daß die $Y(\tau_0)$ -Kurven über die Gültigkeitsgrenzen der Bartelsschen Näherung hinaus qualitativ den gleichen Charakter haben wie die berechneten $\bar{Y}(\tau_0, \phi)$ -Kurven.

§ 4. Einführung der Temperatur durch Annahme einer Boltzmann-Verteilung

Die Darstellung der Strahldichte durch

$$I_\lambda = J_{\lambda\max} \cdot M \cdot \bar{Y}(\tau_0, \phi) \quad (11)$$

kann einstweilen noch keinen Aufschluß über spektrale Strahldichteverteilungen geben. Denn zur Ableitung von (11) wurden nur die beiden ersten Annahmen herangezogen und ihnen fehlt jede Aussage über eine Bindung zwischen Ergiebigkeit, Absorption und Wellenlänge. Aussagen über die typischen Erscheinungsformen im Spektrum dichter Plasmen gewinnen wir nur durch eine entsprechende Ergänzung der Grundlagen. Hier dient dazu die dritte Annahme, die eine Boltzmann-Verteilung fordert und damit eine örtlich variable Temperatur einführt. Zwar kann diese Annahme in Bogensäulen nie völlig streng erfüllt sein, es können sogar unter extremen Verhältnissen erhebliche Abweichungen auftreten. Aber man schafft, wenn man das Problem zunächst unter dieser sehr weitgehenden Voraussetzung behandelt, eine Ausgangsposition, von der sich auch die Fälle übersehen lassen, in denen die Annahme nur unvollständig erfüllt ist. Das rechtfertigt die Behandlung des Problems unter

* Der Strahldichteanteil ist unter diesen Bedingungen proportional zu $\tau_0 e^{-\alpha \tau_0}$, wo α ein dimensionsloser Faktor kleiner als 1 ist, der nur von der relativen optischen Tiefe abhängt, aus der der Strahldichteanteil emittiert wird.

Annahme einer örtlich variablen Temperatur auch über den Kreis der Fälle hinaus, in dem sie nahezu streng erfüllt ist.

Die Maximalergiebigkeit

$$J_{\lambda\max} = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot e^{-\frac{hc}{\lambda}} \cdot \frac{1}{kT_{\max}}$$

wird nunmehr eine unspezifische Funktion der Wellenlänge, in die nur noch die Maximaltemperatur als Parameter eingeht. Es lassen sich jetzt aber auch über M und p sehr konkrete Aussagen machen. Denn es wird die große Mannigfaltigkeit, die die beiden ersten Annahmen zuließen, entscheidend dadurch eingeengt, daß die relative Verteilung der Ergiebigkeit und die relative Verteilung des Absorptionskoeffizienten durch die Temperatur über die Boltzmann-Verteilung eng miteinander verkoppelt sind*. Berechnet man M und p für spezielle Fälle wie z.B. für die Emission von Bogenlinien, so kommt man zu dem Ergebnis, daß sich beide Größen für kleine T_{\max} bestimmten Grenzwerten nähern, sich aber auch mit wachsendem T_{\max} zunächst nur sehr wenig ändern, so daß diese Grenzwerte für weite Bereiche eine recht gute Näherung gewährleisten⁴. Die Grenzwerte hängen nur noch von bekannten Daten ab, der Frequenz ν der emittierten Strahldichte, Anregungsspannungen von Termen und gegebenenfalls der Ionisierungsspannung. Auch die Temperaturverteilung geht ein, aber nur mit dem Exponenten der gradzahligen Parabel, die den relativen Temperaturverlauf in Umgebung der Achse am besten wiedergibt.

Diese Näherungswerte seien nun herangezogen, um an ihnen bestimmte Eigenschaften zu demonstrieren, die den Größen M und p in Bogensäulen mit radialem Temperaturabfall allgemein zukommen. Wir orientieren uns an drei Spezialfällen, erstens an der Emission von Bogenlinien — dabei seien Resonanzlinien des Bogenspektrums ausgeschlossen** —, zweitens an der Emission von Linien des ersten Funkenspektrums und drittens an der Emission in einem Kontinuum. Bei den Linien sei Emission ohne unterlagertes Kontinuum angenommen. Der Einfachheit halber sei weiter vorausgesetzt, daß bei den Linien der auf

* Denn die Dichte der absorbierenden Zustände ist durch die Boltzmann-Verteilung festgelegt. Es gehen zwar auch die spezifischen Eigenschaften des absorbierenden Übergangs ein. Sie haben aber im allgemeinen auf die relative örtliche Verteilung des Absorptionskoeffizienten einen minderen Einfluß. Siehe dazu Fußnote * auf S. 604.

** Resonanzlinien des Bogenspektrums lassen eine Behandlung in dieser allgemeinen Form nicht zu. Sie spielen für die beabsichtigte Diskussion sowieso keine Rolle.

¹⁻⁴ BARTELS, H.: Z. Physik **128**, 546 (1950).

den absorbierenden Einzelzustand bezogene Absorptionskoeffizient* nicht vom Ort abhängt und damit, wie den Ausdrücken M und p leicht zu entnehmen ist, durch Kürzung herausfällt. M und p haben dann über die ganze Linie den gleichen Wert. Das Kontinuum sei ein Unsöld'sches Kontinuum, zu dem nur Übergänge aus verschmierten Termen des Bogenspektrums und Rekombination des einfachen Ions zum neutralen Atom beitragen. Ist bei den Linien V_i die Anregungsspannung des unteren Terms und V_j die Ionisierungsspannung des neutralen Atoms, so wird für Bogenlinien (unter Ausschluß aller Linien, die mit dem Grundterm kombinieren)

$$M = \sqrt{\frac{V_i}{V_i + h\nu}}$$

und für *alle* Funkenlinien

$$M = \sqrt{\frac{\frac{1}{2}V_j + V_i}{\frac{1}{2}V_j + V_i + h\nu}}.$$

Bei kontinuierlicher Emission geht die Anregungsspannung V_g des Terms ein, der die Zone der Verschmierung nach unten abgrenzt. Sie spielt hier formal die gleiche Rolle wie bei den Bogenlinien die Anregungsspannung des oberen Linienterms. Deshalb wird hier auch ganz entsprechend

$$M = \sqrt{\frac{V_g - h\nu}{V_g}}.$$

In gleicher Näherung gilt für alle Fälle

$$p = \frac{\pi}{6} \arctg \frac{M^2}{\sqrt{1 + 2M^2}}.$$

Bei Ableitung aller Formeln wurde angenommen, daß sich der relative Verlauf der Temperatur in Umgebung der Bogenachse ausreichend durch

* Der Absorptionskoeffizient stellt sich dar als das Produkt aus der Konzentration der absorbierenden Zustände und dem auf den absorbierenden Einzelzustand bezogenen Absorptionskoeffizienten. Eine Ortsabhängigkeit des letzteren macht sich in M und p , wie nach den oben bereits in § 3 behandelten allgemeinen Eigenschaften von M und p ohne weiteres verständlich ist, wesentlich erst bemerkbar, wenn sich der Absorptionskoeffizient dadurch in etwa gleicher Größenordnung ändert wie die Konzentration der absorbierenden Zustände. Das ist z. B. der Fall, wenn die Halbwertsbreite — wie etwa bei Elektronenstoßverbreiterung — der Elektronendichte proportional ist. In solchen Fällen ändert sich M und p im Zentrum der Linie mit der Wellenlänge und konvergieren erst in den Flügeln gegen konstante Werte. Komplikationen dieser Art sind für unsere orientierenden Betrachtungen unwesentlich. Sie lassen sich in jedem Einzelfall leicht berücksichtigen.

eine Parabel zweiten Grades darstellen läßt*. Um die Eigenschaften, von denen weiter unten die Rede sein soll, zu veranschaulichen und gleichzeitig für die spätere Diskussion der Meierschen Messungen spezielle Unterlagen zu schaffen, sind in Fig. 2 die Werte für M und p aufgetragen, die sich aus den vorstehenden Formeln für das Kontinuum und für verschiedene Bogen- und Funkenlinien in dem Spektralbereich berechnen, der bei den Messungen MEIERS zur Diskussion steht. Wie ohne weiteres aus der Definition von M und p folgt, ergeben sich bei der Überlagerung von Linie und Kontinuum Zwischenwerte je nach dem Anteil, den die

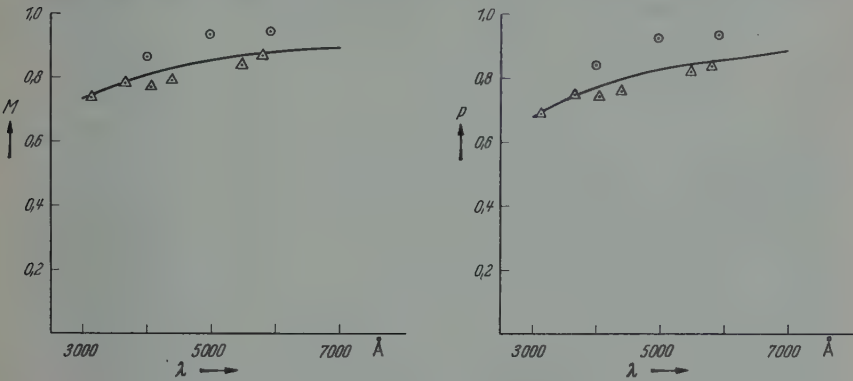


Fig. 2. M und p für verschiedene Linien und Kontinuum (nähere Angaben s. Text)

— Kontinuum des neutralen Atoms; \triangle Linien des neutralen Atoms; \circ Linien des einfachen Ions

Linie und das Kontinuum zur Absorption beitragen. Unter den hier vorliegenden Verhältnissen sind also die Werte von M und p bei der Überlagerung von Bogenlinie und Kontinuum praktisch die gleichen, wie im benachbarten kontinuierlichen Grund**, während sie bei Überlagerung einer Funkenlinie vom benachbarten kontinuierlichen Grund bis zur Linienmitte wachsen. Aber auch hier wird die Änderung von M und p unerheblich, wenn der Absorptionsanteil der überlagerten Linie klein ist gegen den Anteil des unterlagerten Kontinuums.

* Für Bogenlinien wird die Ableitung der Formeln von BARTELS gegeben [Z. Physik **128**, 546 (1950). Dort ist auf S. 565 ein Druckfehler zu berichtigen: Auf der rechten Seite der Formel (18) ist $1/\alpha$ durch $1/\alpha$ zu ersetzen, wie in der Fußnote auf der gleichen Seite auch richtig errechnet wurde]. Die Formeln für die Funkenlinien und für das Unsöld'sche Kontinuum sind nach dem gleichen Gedankengang zu gewinnen.

** Daß die Werte für das Unsöld-Kontinuum, das dem Bogenspektrum entspricht, kaum größer sind als die Werte für die Bogenlinien, ist darauf zurückzuführen, daß V_g nur mit 9 V angesetzt und damit nach GÖING, MEIER und MEINEN einem Term-Kontinuum Rechnung getragen wurde, das sich, nach unteren Termen auslaufend, den stark verbreiterten Linientermen unterlagert [GÖING, W., H. MEIER u. H. MEINEN: Z. Physik **140**, 376 (1955)]. Aber auch ohne Berücksichtigung dieses Termkontinuums wäre der Unterschied nur geringfügig.

Die aus den Formeln berechneten Werte sind als Näherung im quantitativen Sinn natürlich an die speziellen Voraussetzungen gebunden, die der Rechnung zugrunde liegen, und an die Grenzen, die sich daraus ergeben. So haben z.B. M und p in den Flanken* von Linien, deren Halbwertsbreiten im wesentlichen durch Elektronenstoß bedingt sind, etwas größere Werte. Gleiches gilt im Kontinuum, wenn etwa verschmierte Terme des einfachen und Rekombination des zweifachen Ions merklichen Einfluß gewinnen. Andererseits werden bei sehr hohen Maximaltemperaturen M und p merklich kleiner als die oben berechneten Grenzwerte. Nach eingehenden Untersuchungen können aber diese Variationen den Größenbereich, in dem die Werte M und p liegen, nur dann merklich gegen den Bereich der oben berechneten Grenzwerte verschieben, wenn die Temperaturen die Werte, die für die Messungen MEIERS in Frage kommen, extrem überschreiten**. Ebenso wenig hat, wie inzwischen mannigfache Rechnungen und Messungen gezeigt haben, die Variation des relativen Temperaturverlaufs, wie er sich unter verschiedenen Bedingungen durch örtliche Aufheizung und Energietransport in der Säule einstellt, entscheidenden Einfluß auf M und p . Fig. 2 soll hier in erster Linie den Bereich veranschaulichen in dem die Werte von M und p unter Bedingungen liegen, wie sie in Säulen mit radialem Temperaturabfall physikalisch realisiert werden können. Sie sollen darüber hinaus einige Eigenschaften demonstrieren, die den Größen M und p in solchen Säulen stets zukommen. Fig. 2 zeigt, daß die Werte für Funkenlinien stets größer sind, als die auf die gleiche Wellenlänge bezogenen Werte für das zum Bogenspektrum gehörende Kontinuum. Das erklärt sich nach den oben in §3 behandelten allgemeinen Eigenschaften von M und p ohne weiteres aus der Verlagerung der Absorptionsverteilung***. Zweitens aber zeigt Fig. 2, daß die Werte für die Bogenlinien wie auch für die Funkenlinien mit nur kleinen Streuungen einen systematischen Gang mit der Wellenlänge zeigen. Das hat einen sehr einfachen Grund: Die Möglichkeiten, die das Termschema zur Variation des unteren Terms bietet, sind bei vorgegebener Wellenlänge in unserem Spektralbereich nur sehr begrenzt und wirken sich deshalb weit weniger aus als die Variation der Wellenlänge.

* Die Werte für M und p in den Linienflanken bestimmen die Werte in den Umkehrkuppen und haben deshalb besondere Bedeutung. Im Zentrum der Linien, wo sie in diesem Fall kleiner werden, haben Aussagen über M und p weniger Gewicht, weil hier zum mindesten bei tieferen Umkehrminima die Darstellung der Strahldichte durch $\bar{Y}(\tau_0, p)$ nicht mehr sinnvoll ist.

** Eine Ausweitung dieser Untersuchungen auf weit höhere Temperaturen liegt bereits abgeschlossen vor und wird demnächst mitgeteilt.

*** Die relativ geringe Empfindlichkeit der M - und p -Werte gegen Verlagerung der Absorptionsverteilung läßt auch verstehen, daß sich kleinere Abweichungen vom Temperaturgleichgewicht in erster Linie nicht in M und p , sondern nur in den Absolutwerten der Ergiebigkeit auswirken.

§ 5. Zusammenfassung

Es sollte — so war eingangs das Ziel gesetzt — für Bogensäulen der Zusammenhang zwischen der emittierten Strahldichte und den physikalischen Gegebenheiten in der Säule so formuliert werden, daß er die gesamte Strahldichteverteilung des Spektrums in übersichtlicher Darstellung erfaßt. Damit sollte die Grundlage geschaffen werden, von der aus die für Spektren dichter Plasmen typischen Erscheinungsformen, wie sie sich in den Messungen MEIERS zeigen, aus ihren Ursachen gedeutet und damit auch der quantitativen Auswertung zugänglich gemacht werden können. Wir wollen nun das Ergebnis zusammenfassen:

Die in §3 entwickelte Formulierung

$$I_{\lambda} = J_{\lambda\max} \cdot M \cdot \bar{Y}(\tau_0, p)$$

bekommt als Darstellung der spektralen Strahldichteverteilung einen prägnanten Inhalt erst, wenn mit Annahme einer Boltzmann-Verteilung eine Temperatur eingeführt wird. Erstens wird dann $J_{\lambda\max}$ in bekannter Weise zu einer unspezifischen Funktion von λ und T_{\max} . Zweitens aber manifestiert sich die Einführung einer Boltzmann-Verteilung und damit einer Temperatur in sehr charakteristischen Eigenschaften von M und p , den Größen, in denen sich die relative Verteilung der Ergiebigkeit und des Absorptionskoeffizienten auf die Strahldichte auswirkt. Bezeichnend ist vor allen Dingen, daß sich diese Eigenschaften und auch die Absolutwerte von M und p unter Bedingungen, wie wir sie in Bogensäulen voraussetzen dürfen, in einem weiten Temperaturbereich nicht entscheidend ändern. M und p haben unter diesen Bedingungen auf die Variation der Strahldichte mit Temperatur und Wellenlänge nur einen kleinen Einfluß. Entscheidend kann die Variation der Strahldichte nur bedingt werden durch Änderung der Ergiebigkeit $J_{\lambda\max}$ und der Funktion $\bar{Y}(\tau_0, p)$. Die für die Spektren dichter Plasmen allgemein charakteristischen Erscheinungsformen sind also zu deuten durch die Form, in der sich die Abhängigkeit der Schichtdicke τ_0 von Wellenlänge, Temperatur und Druck über das bekannte System der $\bar{Y}(\tau_0, p)$ -Funktionen auf die Strahldichte auswirkt. Diese Deutung soll in der anschließenden Arbeit am Beispiel der Meierschen Messungen durchgeführt werden.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Hannover

Über die typischen Erscheinungsformen im Spektrum dichter Plasmen. II

**(Deutung der spektralen Strahldichtevertellung dichter Plasmen
an Stoßentladungen über Quecksilberhöchstdruckbögen)**

Von

H. BARTELS und R. BEUCHELT

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 3. August 1957)

Es werden die Strahldichtevertellungen, die H. MEIER im Spektrum von Stoßentladungen über Quecksilberhöchstdruckbögen gemessen hat, auf Grund der in I entwickelten Theorie gedeutet und an ihnen die für Spektren dichter Plasmen charakteristischen Erscheinungsformen erörtert.

§ 1. Zielsetzung

In der vorausgehenden Arbeit wurde der Zusammenhang zwischen der aus einer inhomogenen Schicht emittierten Strahldichte und den physikalischen Gegebenheiten innerhalb der Schicht für eine Bogensäule so allgemein formuliert, daß sich die Aussagen auf die Strahldichtevertellung des ganzen Spektrums beziehen lassen. Damit ist die Grundlage geschaffen, auf der wir nun eine Diskussion der von H. MEIER gemessenen Strahldichtevertellungen aufbauen können. Die Diskussion soll die Erscheinungsformen, die für Spektren dichter Plasmen allgemein charakteristisch sind, am Beispiel der Meierschen Messungen aufzeigen und nach ihren Ursachen deuten. Aus dieser Zielsetzung ergibt sich, daß die Diskussion im wesentlichen qualitativer Natur sein wird. Die qualitative Klärung der Zusammenhänge ist Voraussetzung für jede quantitative Auswertung. Eine quantitative Auswertung soll erst später unter Zuziehung weiterer bereits vorliegender Messungen gegeben werden.

Im Bild der von MEIER gemessenen Spektren überlagern sich die schwächeren Linien einer Strahldichtevertellung, die bestimmt wird durch einen durchlaufenden kontinuierlichen Grund und die wenigen starken Linien, die schon im stationären Bogen eine tiefgreifende Selbstumkehr zeigen. Es erweist sich als zweckmäßig, auch die Deutung diesem Tatbestand anzupassen. Wir werden deshalb in § 2 zunächst die Strahldichtevertellung diskutieren, soweit sie durch Kontinuum und die starken Umkehrkonturen bedingt ist und erst nachträglich in § 3 und § 4 die Formen behandeln, in denen sich die Konturen der schwächeren Linien auf und in dem kontinuierlichen Grund abzeichnen. Es wird sich nämlich zeigen,

daß die mannigfachen Erscheinungsformen, in denen die schwächeren Linien auftreten, durch die Absorption im kontinuierlichen Grund bedingt sind, dem sie sich überlagern, und daß deshalb ihre Deutung die Deutung dieses Grundes voraussetzt. In §5 werden die Ergebnisse im Sinne der Zielsetzung zusammengefaßt und verallgemeinert.

§ 2. Die Diskussion der Strahldichteverteilung aus der Überlagerung von Kontinuum und den stärksten Linien

Ein Bild der Strahldichteverteilungen, soweit sie durch das Kontinuum und die bereits erwähnten stärksten Linien* bedingt sind, zeigt

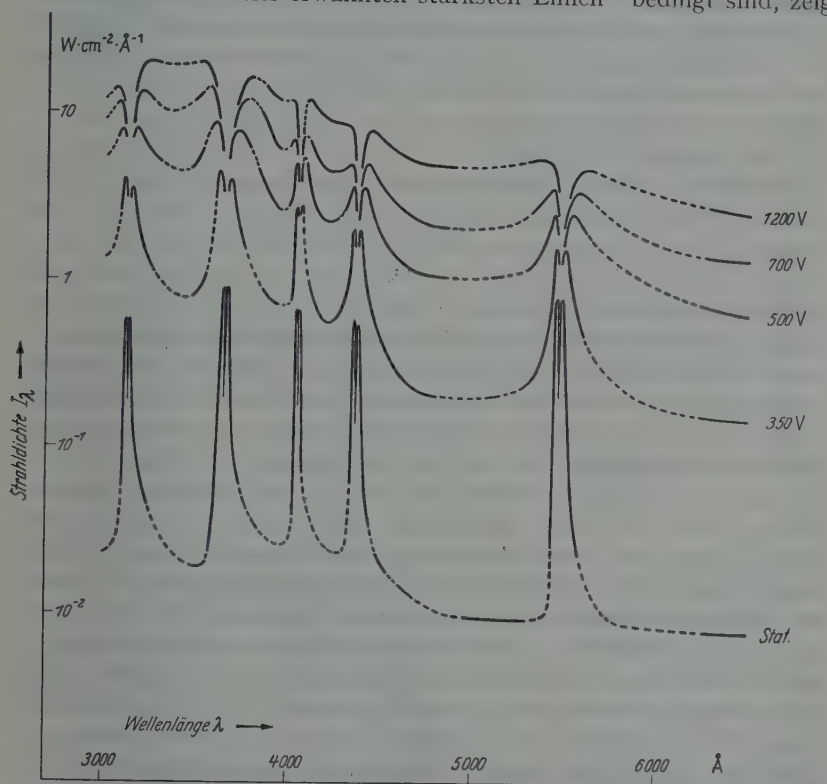


Fig. 1. Schematisierung der am Quecksilberhöchstdruckbogen gemessenen Strahldichteverteilungen (gestrichelte Partien wegen Überlagerungen interpoliert, nähere Angaben s. Text)

Fig. 1. In den gemessenen Kurven wurde, wo schwächere Linien den Grund überlagern, die Strahldichte zwischen den beiden Linienrändern

* Bei den Linien, die schon im Spektrum des stationären Bogens tiefgreifende Selbstumkehr zeigen, handelt es sich um das Triplett $6^3P_{0,1,2} - 7^3S_1$ (4046 Å, 4358 Å und 5461 Å) sowie um die Liniengruppen $6^3P_2 - 6D$ bei etwa 3656 Å und $6^3P_1 - 6D$ bei etwa 3128 Å.

interpoliert. Das Bild gibt die Grobstruktur der Strahldichtevertellung und deren Wandlung mit steigender Stoßspannung. Wir fassen seine wesentlichen Züge noch einmal zusammen.

Im ganzen Bereich zwischen den Linien bis zu den Kuppen hin und noch darüber hinaus in den benachbarten Bereichen der Umkehrminima werden die Strahldichten mit steigender Stoßspannung größer. Dabei schieben sich die Umkehrkuppen der einzelnen Linien immer weiter auseinander und öffnen sich die Umkehrminima zu immer breiteren Trichtern. Die Strahldichten im kontinuierlichen Grund zwischen den Linien steigen wesentlich schneller als die Kuppenstrahldichten und holen sie schließlich ein, so daß die Kuppen im Kontinuum untertauchen. Damit hat sich das Spektrum des Stationärbogens, in dem die starken Linien den Grund als Emissionslinien um das 30- bis 50fache überragen, in ein glattes Kontinuum gewandelt, in dem sich die gleichen Linien nur noch als Absorptionslinien abzeichnen.

Der Deutung dieses Bildes legen wir nun die Strahldichtedarstellung

$$I_{\lambda} = J_{\lambda^{\max}} \cdot M \cdot \bar{Y}(\tau_0, p) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot e^{-\frac{hc}{\lambda} \cdot \frac{1}{kT_{\max}}} \cdot M \cdot \bar{Y}(\tau_0, p)$$

zugrunde, die in Teil I ausführlich besprochen wurde. Da MEIER nur auf einem Strahl durch die Bogenachse gemessen hat, entspricht hier T_{\max} stets der Temperatur in der Säulenachse und die relative Temperaturverteilung auf dem Strahl der relativen radialen Temperaturverteilung. Nach Teil I wird die Variation der Strahldichte mit der Wellenlänge in den einzelnen Spektren und mit der Stoßspannung von Spektrum zu Spektrum im wesentlichen durch die Variation der optischen Schichtdicke τ_0 und der Maximaltemperatur T_{\max} bedingt. Demgegenüber ändern sich M und p mit Wellenlänge und Maximaltemperatur nur in engen Grenzen. Wir verlieren auch deshalb keine Züge, die sich im Bild der Strahldichtevertellung irgendwie wesentlich auswirken könnten, wenn wir den Größen M und p Eigenschaften zuschreiben, die den in Teil I behandelten Näherungswerten entsprechen. So sollen M und p in den Bogenlinien die gleichen Werte haben wie in den benachbarten Teilen des unterlagerten Kontinuums und es soll eine Änderung der Werte bei hohen Temperaturen nicht berücksichtigt werden.

Wenn sich, wie hier anzunehmen ist, starke Linien einem durchgehenden Kontinuum überlagern, oder wenn sich auch nur starke Linien in ihren Flügeln überdecken, dürfen wir stets davon ausgehen, daß die Schichtdicke τ_0 im Grund zwischen den Linien am tiefsten absinkt und von dort bis zu den Linienzentren monoton ansteigt. Von diesem Gesichtspunkt aus sei zunächst das Spektrum des stationären Bogens betrachtet. Gehen wir vom Grund zwischen den Linien in eine der Linien hinein, so ist der Gang der Strahldichte, wenn wir von der verhältnis-

mäßig kleinen Variation der Ergiebigkeit absehen, durch die Änderung der Funktion $\bar{Y}(\tau_0, p)$ bestimmt. Die Strahldichte wächst mit $\bar{Y}(\tau_0, p)$, bis die Schichtdicke den kritischen Wert $\hat{\tau}_0$ und damit \bar{Y} den Maximalwert \bar{Y}_{\max} erreicht, und sinkt dann bis zur Linienmitte in das Umkehrminimum ab, weil \bar{Y} nach Überschreiten der kritischen Schichtdicke monoton kleiner wird.

Die Kuppen der Umkehrkonturen legen also in unserem Spektrum die Wellenlängen fest, auf denen die Schichtdicke $\hat{\tau}_0(p)$ und in der \bar{Y} -Funktion der Maximalwert $\bar{Y}_{\max}(p)$ durchlaufen wird. Da p in guter Näherung berechnet werden kann, markieren also die Umkehrkuppen mit entsprechender Näherung bestimmte Fixwerte für τ_0 und \bar{Y} . Damit ergibt sich erstens die Möglichkeit, aus den Kuppenstrahldichten

$$I_{\lambda K} = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot e^{-\frac{hc}{\lambda} \cdot \frac{1}{kT_{\max}}} \cdot M \cdot \bar{Y}_{\max}(p)$$

in erster Näherung die Maximaltemperatur zu berechnen. Diese Methode und ihr Ausbau zu einer exakten Temperaturmessung durch ein Iterationsverfahren wurden bereits in früheren Arbeiten behandelt¹. Es ergibt sich aber zweitens die Möglichkeit, in guter Näherung auf beliebigen Wellenlängen λ' zwischen den Linien die optische Schichtdicke zu bestimmen. Wenn sich I'_{λ} , M' , p' und τ'_0 auf die Wellenlängen λ' und $I_{\lambda K}$, M und p auf eine benachbarte Umkehrkuppe mit der Wellenlänge λ beziehen, so ist

$$I'_{\lambda} = \frac{\frac{2hc^2}{\lambda'^5} \cdot e^{-\frac{hc}{\lambda'} \cdot \frac{1}{kT_{\max}}}}{\frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot e^{-\frac{hc}{\lambda} \cdot \frac{1}{kT_{\max}}}} \cdot \frac{M'}{M} \cdot \frac{\bar{Y}(p', \tau'_0)}{\bar{Y}_{\max}(p)}.$$

Ist $\lambda - \lambda'$ klein gegen λ , läßt sich der erste Quotient schon sehr genau bestimmen, wenn T_{\max} nur in erster Näherung bekannt ist. M' , p' und M , p lassen sich in guter Näherung berechnen. Errechnet wird also aus den gemessenen Strahldichten $\bar{Y}(p', \tau'_0)$ und dann τ'_0 aus der $\bar{Y}(\tau_0, p)$ -Kurve abgegriffen.

Schätzt man nach der zweiten Methode im Spektrum des Stationärbogens die optischen Schichtdicken für den Grund zwischen den Linien ab, so kommt man zu Werten zwischen 10^{-2} und 10^{-1} . Die Schichtdicke steigt also vom Grund bis zu den Kuppen der starken Linien um etwa zwei Größenordnungen; denn $\hat{\tau}_0$ liegt für die Linien zwischen 3 und 3,5. Wenn man nun weiterhin den relativ langsamen Abfall der \bar{Y} -Funktionen über der τ_0 -Skala nach Durchlaufen des Maximums vergleicht mit dem steilen und tiefen Abfall der Strahldichte in das Umkehrminimum, so wird evident, daß τ_0 in den engen Wellenlängenbereichen zwischen den

¹ BARTELS, H.: Z. Physik **128**, 546 (1950). Dort Hinweise auf frühere Arbeiten.

Kuppen und den Linienzentren noch einmal um eine Größenordnung zunimmt*. Im Spektrum der stationären Säule überlagern sich also einem Kontinuum sehr kleiner Schichtdicke Linien, deren Schichtdicke im Zentrum die Schichtdicke des kontinuierlichen Grundes um 2 bis 3 Größenordnungen übersteigt.

Von dem Zusammenhang zwischen der Strahldichtevertellung und der Wellenlängenabhängigkeit der Schichtdicke, wie wir ihn eben am Beispiel der stationären Säule besprochen haben, gehen wir nun aus, um den Wandel der Strahldichtevertellungen in den Stoßspektren zu deuten. Wie im Stationärspektrum markieren die Umkehrkuppen auch in den Stoßspektren die Wellenlängen, die der Schichtdicke $\hat{\tau}_0$ und damit dem Maximalwert $\bar{Y}_{\max}(p)$ zugeordnet sind. Die Kuppenstrahldichten sind also nur von der Maximalergiebigkeit abhängig. Daß die Kuppenstrahldichten vom Stationärspektrum bis zur höchsten Stoßspannung zunehmen, belegt eindeutig die Zunahme der Ergiebigkeit mit steigender Stoßspannung. Ebenso eindeutig zeigt aber die Wandlung der Spektren, daß der Zunahme der Ergiebigkeit eine Zunahme der Schichtdicke auf *allen* Wellenlängen parallel geht. In den Linien dokumentiert sich diese Zunahme in dem Auseinandertreten der Kuppen. Die Kuppen liegen an den Flanken der Linien im steilen Abfall der Schichtdicke und sind an bestimmte Schichtdickenwerte $\hat{\tau}_0$ gebunden. Sie wandern nach außen, wenn die Schichtdicken in den Linien größer werden. Aber auch daß die Strahldichten zwischen den Linien und in deren Flanken bis zu den Kuppen herauf stärker zunehmen als die Kuppenstrahldichten, ist nur durch eine Zunahme der Schichtdicke auf allen Wellenlängen zu erklären. Im Vergleich zu den Kuppenstrahldichten, die nur durch Zunahme der Ergiebigkeit wachsen können, wächst die Strahldichte zwischen den Linien offenbar noch zusätzlich durch Zunahme der Funktion $\bar{Y}(\tau_0, p)$.

Damit erklärt sich aber zwanglos der Wandel in der Strahldichtevertellung: Solange noch die Schichtdicken zwischen den Linien kleiner sind als $\hat{\tau}_0$, wachsen die Strahldichten, wenn man im Spektrum von außen in die Linien hineingeht, zunächst noch an, weil \bar{Y} bis zur Schichtdicke $\hat{\tau}_0$ ansteigt; es heben sich also auch noch die Umkehrkuppen vom kontinuierlichen Grund ab. Dabei nähern sich mit wachsender Stoßspannung die Strahldichten des Grundes der Kuppenstrahldichte in dem Maße, wie sich die Schichtdicken im kontinuierlichen Grund dem kritischen Wert $\hat{\tau}_0$ nähern. Hat aber die Schichtdicke auch zwischen den Linien den Wert $\hat{\tau}_0$ erreicht, so verschwinden die Kuppen im Kontinuum, weil \bar{Y} nun nur noch kleiner werden kann, wenn τ_0 beim Hineingehen in die

* Aus Messungen, die inzwischen H. ZWICKER am stationären Bogen der HBO 200 durchführte, errechnen sich für die Linienmitten von 4358 Å und 5461 Å die Schichtdicken 40 bzw. 60.

Linie wächst. Dann zeichnen sich also die Linien nur noch als Absorptionslinien im Kontinuum ab. Bei den Messungen von MEIER wird dieser Zustand im UV zwischen den Liniengruppen $6^3P_1 - 6D$ (etwa 3128 Å) und $6^3P_2 - 6D$ (etwa 3656 Å) bei den höchsten Stoßspannungen gerade realisiert. Dagegen heben sich die Kuppen des Triplets $6^3P_{0,1,2} - 7^3S_1$ (4046 Å, 4358 Å, 5461 Å) noch eben merklich vom kontinuierlichen Grund ab, wird also im kontinuierlichen Grund die kritische Schichtdicke nicht ganz erreicht.

Das Wachsen der Ergiebigkeit und das Wachsen der Schichtdicke sind gleichermaßen durch das Anwachsen der Temperatur bedingt, für die vorläufige Werte schon von MEIER gegeben werden. Eine quantitative Auswertung des Zusammenhangs zwischen Kontinuum und Temperatur ist erst sinnvoll, wenn sich die Temperaturmessung auch für die höhere Stoßspannung sichern läßt, und auch für die Stoßbögen Messungen nicht nur auf einem Strahl durch die Achse, sondern auch auf parallelen Strahlen über die ganze Breite der Säule vorliegen. Sie sei deshalb für später vorgesehen. Für die Schichtdicke τ_0 , die bei den höchsten Stoßspannungen im kontinuierlichen Grund erreicht wird, lassen sich einstweilen auch nur ziemlich grobe Schätzwerte geben, weil bis zu den hohen Temperaturen die Näherungswerte für M und p quantitativ nicht mehr ganz zureichend sind. Im UV liegt die Schichtdicke etwa zwischen 2,5 und 3,5, im Roten würde sie etwa zwischen 3 und 4 liegen. Die optische Schichtdicke des kontinuierlichen Grundes nimmt also vom stationären Bogen bis zur höchsten Stoßspannung um etwa zwei Größenordnungen zu und bleibt damit noch weit unter der Schichtdicke in der Mitte der starken Linie.

Die vorstehende Diskussion bezog sich im wesentlichen auf die Spektralbereiche, für die die Darstellung der Y -Funktion durch die einparametrische Schar $\bar{Y}(\tau_0, p)$ noch sinnvoll bleibt, also auf die Bereiche zwischen den Linien, auf die Kuppen und deren Umgebung. Es seien nun auch die tieferen Partien der Umkehrminima einbezogen, bei deren Deutung von anderen Gesichtspunkten ausgegangen werden muß. Fig. 2 zeigt am Beispiel der Linie 4358 Å, wie sich die Strahldichten im Umkehrminimum verhalten, wenn sich die starken Emissionslinien bei steigender Stoßspannung in Absorptionslinien verwandeln*. Wegen des tiefen

* Den Strahldichtemessungen lagen Auswertungen von Stoßaufnahmen zugrunde, die bei einer Spaltbreite von 0,02 mm den Schwärzungsabfall in den breiten Umkehrminima mit ausreichender Auflösung wiedergaben. Die Messungen wurden, wie bereits MEIER beschreibt, zur Begrenzung der Belichtungszeit an den 500 V-Stoß angeschlossen, der vorher bei breiterem Spalt absolut gemessen wurde. Messungen an den beiden anderen Linien des Triplets $6^3P_{0,1,2} - 7^3S_1$ führten zu analogen Ergebnissen. Im UV lagen Aufnahmen mit engem Spalt nicht vor. Doch lassen auch Aufnahmen mit breiterem Spalt jedenfalls qualitativ gleiches Verhalten erkennen.

Abfalls konnten die Strahldichten in den Umkehrminima der Stoßspektren in keinem Fall bis in das Minimum des stationären Bogens hinein verfolgt werden. Doch ließ sich für die großen Stoßspannungen der Anschluß an die Strahldichteverteilungen bei den kleinen Stoßspannungen überall sicherstellen. Jedenfalls zeigen also die Messungen — besonders deutlich auf der langwelligen Seite —, daß die Strahldichten der Stoßspektren im Innern des Umkehrminimums für alle Stoßspannungen in den gleichen Verlauf einmünden. Ob dann dieser allen Stoßspektren gemeinsame Verlauf im Innern des Umkehrminimums in das

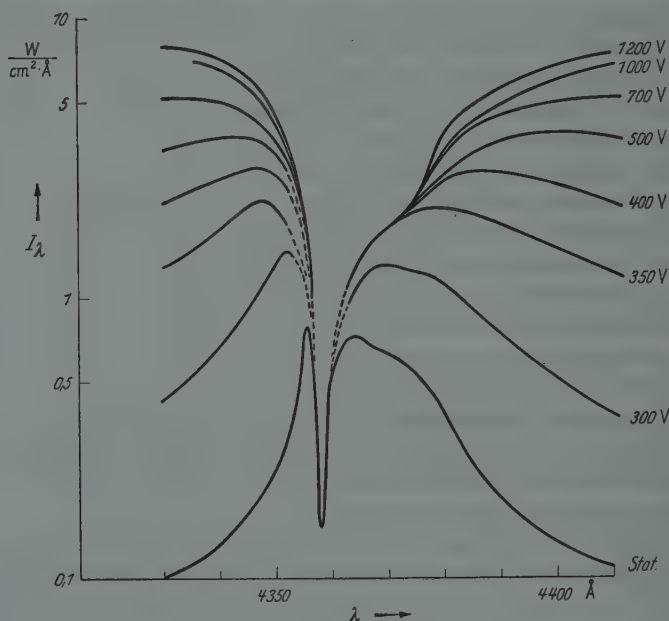


Fig. 2. Strahldichteverlauf in der Linie 4358 Å (----- extrapoliert)

Umkehrminimum des Stationärbogens einmündet, wie die Extrapolation in Fig. 2 andeutet, muß einstweilen dahingestellt bleiben, scheint aber zum mindesten sehr wahrscheinlich. Der Wellenlängenbereich, in dem sich die Strahldichteverteilungen decken, wächst bis zur Stoßspannung 500 V, ändert sich dann aber für die höheren Stoßspannungen nicht mehr wesentlich.

Schon im stationären Bogen schneiden die Umkehrminima in die Konturen der starken Linien so tief ein, daß sich τ_0 im Zentrum der Linie sicher nicht mehr aus den $\bar{Y}(\tau_0, \phi)$ -Kurven erschließen läßt. Aber es wurde bereits oben darauf hingewiesen, daß der Verlauf der \bar{Y} -Funktionen zum mindesten erkennen läßt, daß die Schichtdicke im Zentrum der Linien groß gegen eins ist. Das gilt in noch stärkerem Maß für die

Stoßspektren. Zur Deutung des experimentellen Befundes gehen wir davon aus, daß z in jeder Tiefe \star der emittierenden Schicht stets für die Linienmitte am größten ist und mit wachsendem Abstand Δl monoton abnimmt. Die Tiefe, aus der die Emission noch merklich zur emittierten Strahldichte beiträgt, ist also im Linienzentrum am kleinsten, wird aber mit wachsendem Δl größer. Die Strahldichte wird also jeweils durch den Temperaturanstieg bis zu dieser Tiefengrenze bestimmt. Soweit sich also die Strahldichte im Absorptionstrichter nicht mehr mit der Stoßspannung ändert, muß sie äußeren Schichten entstammen, in denen der Temperaturabfall offenbar trotz wachsender Stoßspannung gleich bleibt. Die Messungen zeigen, daß die Tiefe dieser Schicht mit wachsender Stoßspannung zunächst zunimmt, dann aber — für Stoßspannungen größer als 500 V — nicht mehr wächst. Eine physikalische Begründung für dieses Verhalten läßt sich mit einiger Sicherheit erst geben, wenn nicht nur Messungen auf dem Strahl durch die Achse, sondern auch auf parallelen Strahlen quer über die ganze Säule vorliegen.

§ 3. Die Erscheinungsformen der schwächeren Linien und ihre Deutung

Der Strahldichteverteilung, die durch das Kontinuum und die wenigen starken Linien mit tiefgreifender Selbstumkehr geformt wird, überlagern sich jetzt zahlreiche schwächere Linien. Der weitaus größte Teil dieser Linien läßt sich, wie bereits MEIER zeigt, unter einem gemeinsamen Merkmal zusammenfassen: Obgleich keine dieser Linien schon im Stationärbogen Selbstumkehr zeigt, verwandeln auch sie sich alle — sowohl stärkere wie ganz schwache — mit steigender Stoßspannung in reine Absorptionslinien. Wir wollen uns hier zunächst nur mit Linien dieser Art beschäftigen. In den wenigen Fällen, in denen Linien ein anderes Verhalten zeigen, ergibt sich dann die Deutung von selbst.

Der Ablauf der Umwandlung von der Emissions- zur Absorptionslinie modifiziert sich bei den eben gekennzeichneten Linien je nach ihrer Stärke in charakteristischer Form. Das sei in Fig. 3 an Photometerkurven für verschiedene Stoßspannungen demonstriert. Die Photometerkurven sind einem Spektralabschnitt im UV entnommen, in dem Linien verschiedener Stärke nebeneinander auftreten. Als Beispiel für eine relativ starke Linie diene 3341 Å. Mit wachsender Stoßspannung wird zunächst nur die Überhöhung des Kontinuums durch die Linie kleiner. Dann setzt — etwa bei 400 V — Selbstumkehr ein. Zum mindesten bei 1200 V sind die Kuppen im Kontinuum verschwunden, zeigt sich also die Linie nur noch als reine Absorptionslinie $\star\star$. Bei weniger

\star Die „Tiefe“ sei vom Rand in den Bogen hinein *geometrisch* gemessen.

$\star\star$ Weitere Beispiele für das Verhalten relativ starker Linien, die stationär noch keine Umkehr zeigen, sind 3025 Å und 5770 Å, 5790 Å (s. Fig. 5 und 7 bei MEIER).

starken Linien drängt sich, wie es Fig. 3 für die Linie 3390 Å belegt, die Entwicklung vom Einsatz der Umkehr (hier bei etwa 700 V) bis zur

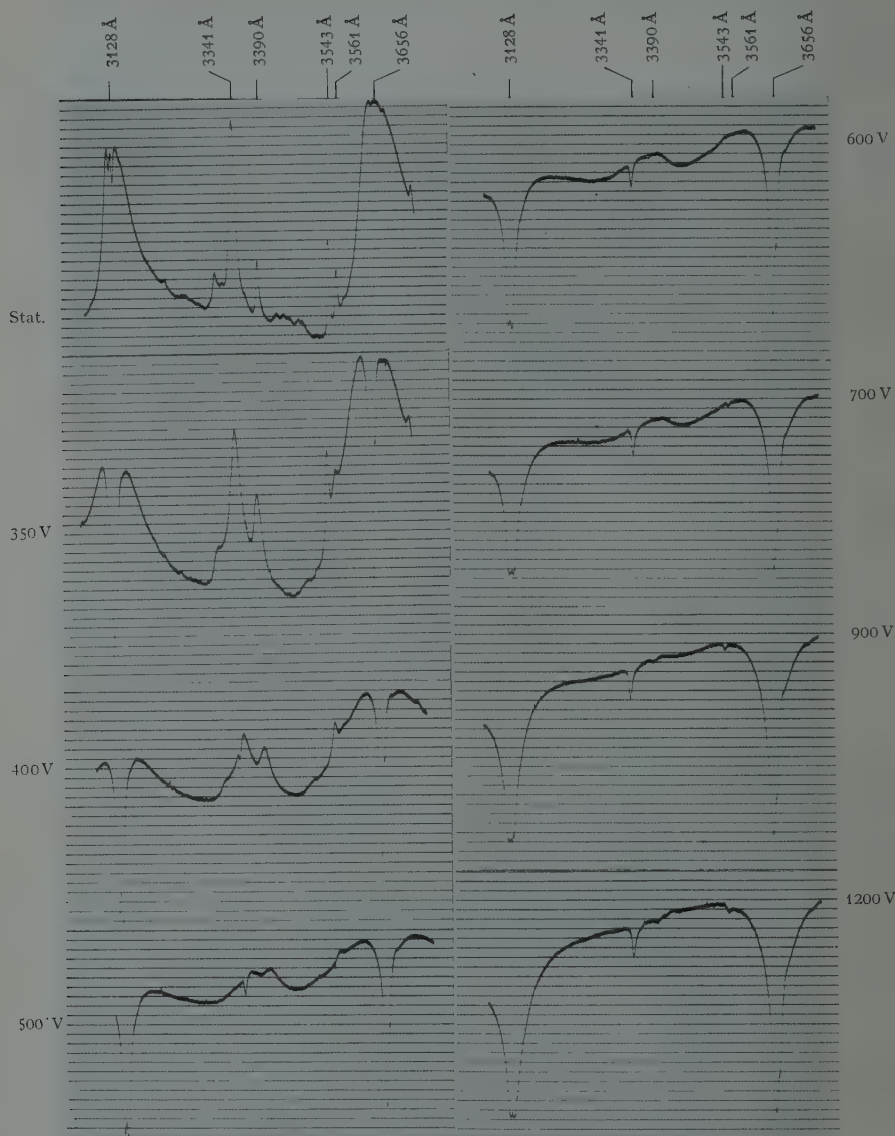


Fig. 3. Photometerkurven, die den Übergang von Emissionslinien zu Absorptionslinien demonstrieren (s. Text)

Ausbildung der Absorptionslinie (bei 1200 V) auf ein kleineres Intervall zusammen und ist deshalb auch gerade noch feststellbar. Bei etwas

schwächeren Linien beginnt sich dann die Umkehrphase der Beobachtung zu entziehen. So ist z.B. die Linie 3543 \AA bis etwa 550 V zu verfolgen, wo sie das Kontinuum als eben noch wahrnehmbare Erhebung ohne Zeichen einer Umkehr überlagert. Sie verschwindet dann nahezu spurlos im 600 V -Spektrum, tritt aber bei 700 V als Absorptionslinie wieder auf. Bei wesentlich schwächeren Linien wird dann das vorübergehende Verschwinden von Linien noch viel ausgeprägter. So ist die Linie 3561 \AA nur bis 400 V zu verfolgen, verschwindet dann völlig bis zur höchsten Stoßspannung, wo sie als zwar sehr schwache, aber auf jeder Aufnahme deutlich feststellbare Absorptionslinie auftaucht. Wir können also zusammenfassen: Bei Linien des hier besprochenen Typus drängt sich die Umkehrphase um so mehr zusammen, je schwächer die Linie ist, bis schließlich die Linienkontur zunächst in der Umkehrphase, dann in einem breiteren Intervall zwischen Verschwinden der Emissionslinie und Auftauchen der Absorptionslinie nicht mehr in Erscheinung tritt. Nachträglich lassen sich auch die in §2 behandelten starken Linien zwanglos in dieses Bild einordnen. Sie entsprechen in ihrem Verhalten den relativ stärkeren Linien wie etwa 3341 \AA , durchlaufen aber in dem von der Messung erfaßten Zustandsbereich nur noch die letzte Phase der Entwicklung — von der Selbstumkehr zur reinen Absorptionslinie.

Wir können den ganzen Komplex dieser Erscheinungsformen einheitlich deuten, wenn wir von der Annahme ausgehen, daß M und p in den Linien die gleichen Werte haben, wie im benachbarten kontinuierlichen Grund, den die Linie überlagert. Wie in I gezeigt wurde, ist diese Annahme physikalisch begründet, wenn der Absorptionsanteil der überlagerten Linien die relative Verteilung der Absorption nicht wesentlich verschiebt*,**. In der spektralen Verteilung wird dann die Strahldichte in den Linien durch die Funktion $\bar{Y}(\tau_0, p)$ nur über die Wellenlängenabhängigkeit von τ_0 bestimmt. Die Überlagerung des kontinuierlichen Grundes durch eine Linie kennzeichnet sich in dieser Darstellung dadurch, daß τ_0 , wenn man durch die Linie hindurchgeht, von dem Wert $\tau_{0\text{kont}}$ im kontinuierlichen Grund auf einen Maximalwert $\tau_{0\text{max}}$ in der Linienmitte ansteigt und dann wieder auf $\tau_{0\text{kont}}$ abfällt. $\tau_{0\text{max}} - \tau_{0\text{kont}} = \Delta\tau$ entspricht also dem Schichtdickenanteil der Linie in der Linienmitte.

* Nach I ist dies für Bogenlinien allgemein anzunehmen, kann aber auch für schwache Funkenlinien in ausreichender Näherung erfüllt sein.

** Die Identifikation der schwächeren Linien mit bereits im Hg I- und im Hg II-Spektrum gemessenen Linien machte bei der ziemlich dichten Verteilung insbesondere der Hg II-Linien Schwierigkeiten, weil die Linien der HBO 200 wegen der starken Verbreiterung nicht genau genug gemessen werden konnten und wahrscheinlich auch mehr oder minder stark verschoben sind. Es wurde deshalb auf eine Einordnung der schwächeren Linien verzichtet, soweit sie nicht ganz zweifelsfrei gegeben war. Im übrigen zeigt Anm. *, daß die Zuordnung der schwächeren Linien für unsere Diskussion keine wesentliche Rolle spielt.

Das Schichtdickenintervall $\Delta\tau$ auf der τ_0 -Achse der $\bar{Y}(\tau_0, \phi)$ -Funktion (Fig. 4) umschließt das Intervall der \bar{Y} -Werte, die den Strahldichteverlauf vom Kontinuum bis zur Linienmitte bestimmen. Solange $\tau_{0\text{kont}}$ klein gegen eins ist, wie etwa im kontinuierlichen Grund des Stationärspektrums, liegt $\Delta\tau$, wie Fig. 4a zeigt, für schwächere Linien ganz im Bereich des aufsteigenden \bar{Y} -Astes, bietet also die Linie das Bild einer ungestörten Emissionslinie. Wenn nun aber mit wachsender Stoßspannung auch $\tau_{0\text{kont}}$ größer wird, schiebt sich $\Delta\tau$ über das Maximum der \bar{Y} -Kurve weg. Umkehr setzt ein, wenn $\tau_{0\text{max}}$ den kritischen Wert $\hat{\tau}_0$ erreicht (Fig. 4b). Wenn dann weiter $\tau_{0\text{kont}} = \hat{\tau}_0$ wird (Fig. 4d), verschwinden die Kuppen im kontinuierlichen Grund, zeichnet sich also

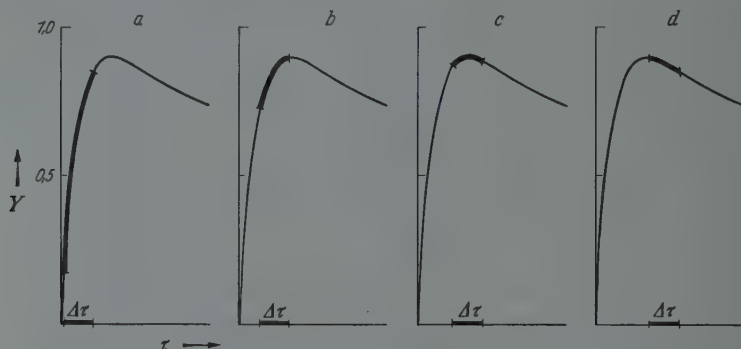


Fig. 4 a—d. Zur Demonstration der Verwandlung einer Emissionslinie in eine Absorptionslinie bei Schichtdickensteigerung des unterlagerten Kontinuums (der Zeichnung ist $\phi = 0,8$ zugrunde gelegt)

die Linie nur noch als reine Absorptionskontur im Grund ab. Für eine Linie, die sich dem kontinuierlichen Grund überlagert, kennzeichnet sich also die Phase der Selbstumkehr als der Abschnitt der Entwicklung, in dem das Intervall $\Delta\tau$ den festen Wert $\hat{\tau}_0$ überwandert (Fig. 4c). Damit aber erklären sich sofort die oben besprochenen verschiedenen Erscheinungsformen der Linienumwandlungen und ihre Abhängigkeit von der Linienstärke. Als erstes liest man an Fig. 4 ab: In der Entwicklung, die die Spektren mit steigender Stoßspannung durchlaufen, drängt sich bei etwa gleicher Zunahme des kontinuierlichen Grundes die Umkehrphase um so enger zusammen, je kleiner $\Delta\tau$, je schwächer also die Linie ist. Dazu tritt als zweites, daß die Variation der \bar{Y} -Werte, die das Intervall $\Delta\tau$ füllen und die in der Linie die Variation der Strahldichte gegenüber dem kontinuierlichen Grund bestimmen, mit sinkendem $\Delta\tau$ für jedes $\tau_{0\text{kont}}$ kleiner wird. Diese Einebnung der Linienkontur bei sinkendem $\Delta\tau$ wirkt sich aber am stärksten in der Umkehrphase aus, wo $\Delta\tau$ nur noch \bar{Y} -Werte in der Umgebung des Maximums erfaßt. Deshalb verschwindet beim Übergang zu weniger starken Linien die Kontur zuerst in der Umkehrphase. Bei wesentlich schwächeren Linien wird

dann aber $\Delta\tau$ so klein, daß die Variation der \bar{Y} -Werte schon im flachen Anstieg vor Eintritt in die Umkehrphase und im ersten flachen Abfall danach nicht mehr ausreicht, um die Linienkontur noch sichtbar im Kontinuum zu markieren. Die Linie kann dann weit vor Eintritt in die Umkehrphase verschwinden und taucht auch erst wesentlich nach Durchlaufen der Selbstumkehr wieder auf. So tritt die Linie 3561 \AA , die schon bei der Stoßspannung 400 V verschwindet, erst wieder im Rande des Absorptionstrichters von 3661 \AA als Absorptionslinie in Erscheinung, zeigt sich also erst wieder, nachdem die Schichtdicke des unterlagerten Grundes den kritischen Wert $\hat{\tau}_0$ merklich überschritten hat.

Die Umwandlung in eine reine Absorptionslinie ist, auch wenn sie nicht gleich deutlich in Erscheinung tritt, stets dann vollzogen, wenn die Schichtdicke des kontinuierlichen Grundes, den die Linie überlagert, bis zu dem diesem Grund eigenen kritischen Wert $\hat{\tau}_0$ angewachsen ist. $\hat{\tau}_0$ wird, wenn die Absorption im ganzen Spektralbereich wächst, zuerst in den Umkehrkuppen starker Linien erreicht — hier schon im Stationär-spektrum — und erst viel später im Kontinuum zwischen den Linien. Damit erklärt sich auch, daß die Ausbildung einer reinen Absorptionskontur für die einzelnen Linien in ganz verschiedenen Stadien der von MEIER untersuchten Stoßspektrenfolge zum Abschluß kommt. Sie tritt zunächst nur dann ein, wenn sich von einer benachbarten starken Umkehrkontur eine der breiten Kuppen unter die Linie schiebt, und vollzieht sich zuletzt bei den Linien, die das Kontinuum zwischen den starken Umkehrlinien überlagern. So kommt es, daß die Linie 4078 \AA schon bei der Stoßspannung 500 V , die Linie 3341 \AA aber erst bei 1200 V als reine Absorptionslinie erscheint.

§ 4. Ergänzung und Vertiefung der Diskussion

(Endgültiges Verschwinden von Linien, Umkehr und Linienverschiebung, Verhalten starker Funkenlinien)

Um die Zusammenhänge zwischen den optischen Prozessen in der Säule und der spektralen Verteilung der Strahldichte, die aus der Säule emittiert wird, in ihren *wesentlichen* Auswirkungen möglichst klar zu erfassen, wurde die Deutung der Spektren in § 2 und § 3 in mancher Hinsicht schematisiert. Sie muß nun in einigen Punkten vertieft und ergänzt werden, um weitere Züge des experimentellen Bildes vom gleichen Standpunkt aus zu verstehen.

In der schematischen Darstellung in Fig. 4 wurde nur $\tau_{0 \text{ kont}}$ variiert, aber $\Delta\tau$ konstant gehalten. Im allgemeinen wird sich aber auch $\Delta\tau$ mit wachsender Stoßspannung, also wachsender Temperatur ändern; $\Delta\tau$ könnte z.B. bei höheren Temperaturen für Bogenlinien abnehmen und für Funkenlinien wachsen. Dadurch würde bei Bogenlinien ein Effekt

verstärkt werden, der an sich auch schon durch den flachen Abfall der \bar{Y} -Funktion bedingt sein kann: Es ist durchaus möglich, daß eine schwache Linie, die kurz vor der Umkehrphase verschwindet, nach Durchlaufen der Umkehrphase nicht wieder in Erscheinung tritt, weil die Variation der \bar{Y} -Werte innerhalb $\Delta\tau$ auf dem ganzen Abfall der \bar{Y} -Kurve zu klein wird. Dazu ist keineswegs erforderlich, daß $\Delta\tau$ verschwindend klein wird. So ist z. B. auf dem fallenden Ast der \bar{Y} -Kurve das $\Delta\tau$ -Intervall, in dem die Änderung der \bar{Y} -Werte und damit auch die Änderung der Strahldichte 1% nicht übersteigt, für $p=0,7$ etwa $\Delta\tau=0,15$ und für $p=0,8$ etwa $\Delta\tau=0,30$. Eine Linie mit diesem Schichtdickenanteil würde das Kontinuum des Stationärbogens mit einer Strahldichte überlagern, die der Größenordnung nach der Strahldichte des kontinuierlichen Grundes entspricht, sich also sehr deutlich vom Grund abheben würde. Damit stellt sich auch ganz von selbst das Verhalten der Linien zur Diskussion, die nach MEIER schon bei kleineren Stoßspannungen verschwinden, ohne später wieder als Absorptionslinien aufzutauchen. Es zeigt sich nach dem, was oben gesagt wurde, daß das Verschwinden von Linien in Spektren mit stärker absorbierendem Grund nicht ohne weiteres dem Abbau oder der völligen Verschmierung des Ausgangsterms gleichgesetzt werden darf. Das läßt sich aus dem Verschwinden der Linie mit einiger Sicherheit nur erschließen, wenn die Schichtdicke des Grundes auch nach Fortfall der Linie in den Bereich des unteren, praktisch linearen Anstiegs der \bar{Y} -Kurve fällt. Diese Voraussetzung für eine sichere Entscheidung ist in dem hier untersuchten Spektralbereich bei keiner der wenigen Linien, die endgültig zu verschwinden scheinen, ausreichend gewährleistet, auch nicht bei dem auffälligsten Fall, der Linie 4916 Å.

Bei der Deutung der Spektren in §2 und §3 wurden den Größen M und p in den Bereichen, in denen eine Linie das Kontinuum überlagert, die gleichen Werte beigemessen wie im benachbarten Kontinuum. Auch diese Darstellung schematisiert die Verhältnisse. Aber es ist leicht zu übersehen, daß Abweichungen wenigstens qualitativ ohne wesentlichen Einfluß auf das Bild der Strahldichteverteilungen bleiben, wenn M und p im Bereich der Linie kleiner werden. Gleiches gilt auch für die Umwandlung der Linie in eine reine Absorptionskontur, wenn der Einfluß, den der Absorptionsanteil der Linie auf die relative Verteilung der Absorption hat, durch steigende Absorption im Kontinuum zurückgedrängt wird und sich M und p im Bereich der Linie wenigstens in der entscheidenden Phase, der Annäherung an die kritische Schichtdicke, den Kontinuums-werten angleichen. Auch in diesen Fällen würden sich Abweichungen von unserer schematisierenden Annahme nur vor Ausbildung der reinen Absorptionslinie in der Form der Umkehrkontur zeigen, aber am Endergebnis der Linienumwandlung nichts ändern.

Fälle der letztgenannten Art treten in den untersuchten Spektren zum Teil sehr auffällig in Erscheinung, wenn sich das Bild der Selbstumkehr durch eine ortsabhängige Rotverschiebung der Linie kompliziert. Die Auswirkungen lassen sich am deutlichsten an 3341 Å und 4078 Å verfolgen (Fig. 4 dieser und Fig. 5 bzw. 8 der Meierschen Arbeit). Die Umkehr setzt in der kurzwelligen Flanke der verschobenen Linienkontur etwa auf der Wellenlänge der unverschobenen Linie ein, so daß die kurzwellige Kuppe zunächst erheblich niedriger liegt als die langwellige. Mit wachsendem τ_0 rücken auch hier die Kuppen auseinander und steigt das Kontinuum an die Kuppen heran, bis diese sich schließlich beide dem Kontinuum angleichen. Da sich das Kontinuum der niederen kurzwelligen Kuppe schneller nähert als der höheren langwelligen, durchläuft die Umkehr eine Phase, die im Bild des Spektrums den Eindruck erweckt, als ob unmittelbar neben einer reinen Absorptionslinie in der unverschobenen Lage eine bis auf die Verschiebung ungestörte Emissionslinie liegt*. Die Theorie der Umkehr zeigt aber, wie hier nur angedeutet sei, daß die Verhältnisse wesentlich verwickelter sind. Die Verschiebung der Linie ist in der Achse des Bogens am größten und nimmt nach außen hin ab. Damit verschiebt sich die örtliche Verteilung des Absorptionskoeffizienten, den die Linie beisteuert, innerhalb der Linie, verschiebt sich also auch die Verteilung der Absorption in der Überlagerung Linie – Kontinuum. In der kurzwelligen Flanke verlagert sich die Verteilung des Absorptionskoeffizienten nach außen, auf der langwelligen Flanke nach innen. Damit ändern sich auch M und p mit der Wellenlänge. Durchfährt man die Überlagerung von Linie und kontinuierlichem Grund in Richtung wachsender Wellenlänge, so fallen M und p zunächst ab, steigen dann im Bereich der Verschiebung von einem Minimum zu einem Maximum, um schließlich wieder auf die Werte des kontinuierlichen Grundes abzufallen. τ_0 steigt in den Flanken an, ändert sich aber im Bereich der Verschiebung verhältnismäßig wenig. Konstruiert man auf Grund dieser Aussagen den Strahllichtverlauf, so ergibt sich, daß das Minimum der Lage der unverschobenen Linie stets sehr nahe kommt. Doch läßt sich die Lage der hohen Kuppe auf der langwelligen Seite im allgemeinen in keine einfache Beziehung zur Verschiebung im Zentrum der Säule bringen.

Wesentliche, auch qualitativ in Erscheinung tretende Abweichungen von der in §2 und §3 gedeuteten Norm sind also nur zu erwarten, wenn M und p im Bereich der überlagernden Linie größer sind als im benachbarten Kontinuum und auch größer bleiben, wenn sich die Schichtdicke des benachbarten Kontinuums dem kritischen Wert $\hat{\tau}_0$ nähert. Diese Bedingungen sind in dem Zustandsbereich, der für die Meierschen Messungen in Frage kommt, nur dann gegebene, wenn sich *starke Funkenlinien* einem kontinuierlichen Grund überlagern, dessen Emission dem neutralen Atom und dem ihm entsprechenden Unsöld-Kontinuum zuzuordnen ist. Es ist deshalb sehr bezeichnend, daß die wenigen starken Funkenlinien, die in den untersuchten Bereich fallen — aber auch nur sie —, ein Verhalten zeigen, das von dem in §2 und §3 gezeichneten Bild auch qualitativ deutlich abweicht. Denn diese Funkenlinien** sind die

* Das zeigt sich besonders deutlich an 4078 Å (Fig. 8 der Meierschen Arbeit im Photogramm für die Stoßspannung 450 V).

** Es handelt sich um 3983 Å, 4961 Å und die Linie bei 5200 Å, die sich als Hg II-Linie dadurch erweist, daß sie erst im Stoßspektrum deutlich in Erscheinung tritt. Auch die Hg II-Linie 5888 Å zeigt ein den drei vorgenannten Linien gleiches Verhalten.

einigen Linien, die sich noch deutlich über den kontinuierlichen Grund herausheben, wenn sich alle anderen Linien nur noch als reine Absorptionskonturen abzeichnen, wenn also die Schichtdicke im kontinuierlichen Grund den kritischen Wert $\hat{\tau}_0$ erreicht hat (MEIER, Fig. 5—7 sowie Fig. 10 und 11). Ihr Verhalten erklärt sich zwanglos daraus, daß M und p vom kontinuierlichen Grund bis in die Mitte der Linie wachsen. Während das Anwachsen des Faktors M unmittelbar in die Strahldichte eingeht, wirkt sich die Änderung von p dadurch aus, daß den einzelnen Wellenlängen in der Linie \bar{Y} -Werte verschiedener Kurven zugeordnet sind, und zwar Kurven, deren p vom Rande der Linie bis zur Linienmitte steigt. Höheren p -Werten entspricht eine größere kritische Schichtdicke $\hat{\tau}_0$ und ein größerer Maximalwert \bar{Y}_{\max} . Daraus ergibt sich zweierlei: Erscheinen diese Linien in Selbstumkehr über einem kontinuierlichen Grund, auf dem das Unsöldsche Kontinuum des einfachen Ions noch keinen entscheidenden Einfluß hat, so müssen die Kuppen den Grund auch dann noch überragen, wenn im Grund die ihm eigene kritische Schichtdicke erreicht wird. Es folgt aber weiter, daß die Schichtdicken, bei denen Umkehr einsetzt, für diese Linien größer sind als bei den Bogenlinien, und daß es, weil die $\bar{Y}(\tau_0, p)$ -Funktionen für höhere p -Werte hinter dem Maximum nur noch sehr langsam abfallen, größerer Überschreitungen der kritischen Schichtdicke bedarf, um die Umkehr deutlich zur Ausprägung kommen zu lassen. In diesem Zusammenhang ist es wieder charakteristisch, daß in den Spektren MEIERS nur die Linie 3983 Å zur Selbstumkehr kommt, während sich bei den anderen starken Funkenlinien eine Selbstumkehr nicht nachweisen läßt. Der untere Term der Linie 3983 Å entspricht nämlich dem Grundzustand des Ions mit der Konfiguration $(5d)^9(6s)^2*$, während die anderen Linien auf Termen enden, die 6 bis 9 V höher liegen und zudem auch höhere p -Werte haben. Infolgedessen wird die kritische Schichtdicke in 3983 Å bei sehr viel kleineren Temperaturen erreicht als bei den anderen Linien.

§ 5. Zusammenfassende Verallgemeinerung

Die Deutung der von MEIER gemessenen Strahldichteverteilungen in § 2 bis § 4 zeigt, daß der Wandel, den die Strahldichteverteilungen durchlaufen und die verschiedenen Erscheinungsformen der Linienkonturen in keiner Weise für ein bestimmtes Bogengas — in diesem Fall also für Quecksilber — spezifisch sind. Was sich am Beispiel der Stoßspektren im Quecksilberhöchstdruckbogen zeigt, ist eine Entwicklung, die sich in gleichen typischen Formen im Spektrum jedes Bogens vollzieht, wenn die Schichtdicke des kontinuierlichen Grundes von sehr kleinen Werten bis zu den kritischen Werten $\hat{\tau}_0$ — also bis etwa zu Werten

* Die Konfiguration des normalen Ions ist $(5d)^{10}(6s)^1$.

zwischen 3 und 5 — ansteigt und gleichzeitig die Absolutwerte der Ergiebigkeit wachsen. Die Formen, in denen sich die Umwandlung der Emissionslinien in Absorptionslinien bei Anwachsen des Kontinuums vollzieht, das scheinbare Verschwinden von Linien und ihr Wiederauftauchen, das Verhalten der Funkenlinien usw. sind in der *gleichen* Deutung allgemein typisch für Bogensäulen, in denen die Schichtdicke in dem oben genannten Bereich wächst. Das Anwachsen der Ergiebigkeit spielt für den charakteristischen Formenwandel keine entscheidende Rolle. Es ist in diesem Fall notwendig mit dem Wachsen der Schichtdicke verknüpft, weil das Wachsen der Schichtdicke hier durch Steigerung der Temperatur realisiert wird. Eine Drucksteigerung könnte die gleiche Wirkung haben.

Aus dem Institut für Theoretische Physik
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

Zur statistischen Thermodynamik irreversibler Prozesse

Von

J. MEIXNER

(Eingegangen am 2. September 1957)

Mit den Methoden der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse werden die Kramerssche Gleichung der Brownschen Bewegung und allgemeinere Gleichungen, welche das Verhalten von irreversiblen Gibbsschen Gesamtheiten beschreiben, hergeleitet. Mittels des eingeführten Prinzips für gehemmte Vorgänge lassen sich die Übergangswahrscheinlichkeiten in einen mechanischen und in einen stochastischen Anteil separieren. Beschreibt man den thermodynamischen Zustand der Systeme der Gesamtheit durch diskrete gerade und ungerade innere Variable, so erkennt man die Casimirschen Koeffizienten der phänomenologischen Beziehungen unmittelbar als die Matricelemente eines mechanischen Operators (Poissonscher Klammer-Operator), während die Onsagerschen Beziehungen sich als Folge des Prinzips des detaillierten Gleichgewichts ergeben, welches für den stochastischen Anteil gilt. Ferner wird aus der Kramersschen Gleichung unter allgemeineren Voraussetzungen als bisher die Smoluchowski-Gleichung hergeleitet. Die Entwicklung der Verteilungsfunktion nach einem geeigneten Orthogonalsystem erlaubt schließlich die Relaxationseigenschaften gealterter Systeme in einfacher Weise aus der Differentialgleichung für die Verteilungsfunktion zu gewinnen. Dies wird an einem Beispiel erläutert.

1. Problemstellung

Wir betrachten eine Schar von gleichartigen Systemen, deren jedes durch dieselbe Hamilton-Funktion $H(q, p)$ beschrieben wird. Damit beschränken wir uns zunächst auf die Behandlung eines einzigen Freiheitsgrades; der Fall beliebig vieler Freiheitsgrade kann ganz analog behandelt werden. q ist eine generalisierte Koordinate, p der zu q kanonisch konjugierte Impuls. Die Änderung einer Verteilung $f(q, p, t)$ der Teilchen im Phasenraum genügt dann der Liouvilleschen Gleichung

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial q} \frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial f}{\partial p} \frac{\partial H}{\partial q} = 0. \quad (1)$$

Befinden sich die Systeme in Wechselwirkung mit einem Wärmebad der Temperatur T , so ist die Liouvillesche Gleichung durch einen Term zu ergänzen, der die Änderung der Verteilungsfunktion infolge dieser Wechselwirkung wiedergibt. Im Falle schwacher Stöße (Brownsche Bewegung), bei welchen die Koordinate q ungeändert bleibt, während sich die Impulse nur um praktisch infinitesimale Beträge ändern und

keine Korrelation zwischen aufeinanderfolgenden Impulsübertragungen besteht, lautet die ergänzte Gl. (1)

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial q} \frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial f}{\partial p} \frac{\partial H}{\partial q} = \frac{\partial}{\partial p} L \left[f \frac{\partial H}{\partial q} + kT \frac{\partial f}{\partial q} \right]. \quad (2)$$

Der Koeffizient L , der von q und p abhängen kann, ist stets positiv. Gl. (2) ist eine Verallgemeinerung der Fokker-Planckschen Gleichung und wird Kramerssche Gleichung¹ genannt.

KRAMERS gewinnt die Gl. (2), indem er die Bewegung eines einzelnen Systems unter dem Einfluß der stochastischen Wechselwirkung mit dem Wärmebad als Brownsche Bewegung auffaßt und sie mit den für die Theorie der Brownschen Bewegung entwickelten Methoden behandelt.

Gl. (2) beschreibt einen irreversiblen Prozeß, nämlich beispielsweise die Einstellung der Verteilungsfunktion $f(q, p, t)$ auf die Boltzmann-Verteilung

$$f_1 = C \exp(-H/kT) \quad (3)$$

falls $H(q, p)$ nicht explizit, etwa über zeitabhängige Parameter, von der Zeit abhängt. Man sollte daher erwarten, daß sich die Gl. (2) unter geeigneten Voraussetzungen auch mittels der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse herleiten läßt. Wir werden im folgenden zeigen, daß dies tatsächlich in einfacher Weise möglich ist. Damit ist an einem neuen Beispiel die Kraft der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse dargestellt. Darüber hinaus ist es möglich, den Grund für das Auftreten Casimirscher Antisymmetrie-Relationen neben den Onsagerschen Symmetrie-Relationen zu verstehen und sie letzten Endes auf die Onsagerschen Relationen beim Vorliegen ungerader Parameter zurückzuführen.

Die Ergebnisse sind tatsächlich von recht allgemeiner Bedeutung, da, wie wir schon erwähnt haben, der Fall beliebig vieler Freiheitsgrade völlig analog behandelt werden kann. Damit treten an die Stelle von Systemen, die eine Brownsche Bewegung erleiden, Systeme, deren Gesamtheit man in der Ausdrucksweise von BERGMANN und LEBOWITZ^{2,3} als eine irreversible Gibbssche Gesamtheit bezeichnen kann. Auch die Voraussetzung kleiner Stöße mit dem Wärmebad wird sich, außer bei der Herleitung spezieller Ergebnisse wie der Kramersschen Gleichung, als verhältnismäßig unwesentlich erweisen.

2. Thermodynamische Funktionen

Die Hamilton-Funktion des einzelnen Systems möge noch von Parametern x_i abhängen. Diese Abhängigkeit kann, wie im Falle eines elektrischen Feldes, expliziter Natur sein, oder im Falle des Volumens

¹ KRAMERS, H. A.: Physica, Haag **7**, 284 (1940).

² BERGMANN, P. G., u. J. L. LEBOWITZ: Phys. Rev. **99**, 578 (1955).

³ LEBOWITZ, J. L., u. P. G. BERGMANN: Ann. of Phys. **1**, 4 (1957).

in einer variablen Abgrenzung des Bereichs der Koordinaten bestehen. Im letzteren Falle ist es zweckmäßig eine neue Koordinate Q derart einzuführen, daß ihr Bereich von x unabhängig wird. Sei etwa $H = p^2/2m$ und $0 \leq q \leq a + x$ (mit festem a); dann setze man $Q = \frac{a}{a+x} q$ mit dem kanonisch konjugierten Impuls $P = \frac{a+x}{a} p$. Damit wird die Hamilton-Funktion explizit von x abhängig, $H = \frac{1}{2m} \left(\frac{a}{a+x} \right)^2 P^2$, während der Bereich des Phasenraumes für alle x derselbe ist, nämlich $0 \leq Q \leq a$, $-\infty \leq P \leq \infty$.

Wir wollen dementsprechend die ganze Abhängigkeit des mechanischen Systems von den Parametern x_i in die Hamilton-Funktion verlegt annehmen

$$H = H(q, p, x_i) \quad (4)$$

und die Koordinatenbereiche von ihnen unabhängig voraussetzen. Ferner sei die Hamilton-Funktion gegen Impulsumkehr invariant.

Sind die Systeme im Phasenraum nach einer normierten Verteilungsfunktion $f(q, p)$

$$\int f(q, p) d\tau = 1 \quad (d\tau = dq dp) \quad (5)$$

verteilt, so ist die mittlere Energie pro System

$$u = \int H f d\tau \quad (6)$$

und die Entropie pro System

$$s = -k \int f \log f d\tau. \quad (7)$$

Die Integration erstreckt sich stets über den ganzen Phasenraum. Führen wir noch die zu den x_i konjugierten Variablen y_i ein durch

$$y_i = \frac{\partial u}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \int H f d\tau, \quad (8)$$

so gilt, wenn sich die Verteilung f um $\delta f(q, p)$ ändert,

$$du - T ds - y_i dx_i = \int \mu \delta f d\tau \quad (9)$$

mit

$$\mu(q, p) = H(q, p, x_i) + kT \log f(q, p). \quad (10)$$

Wir haben hier die Summationskonvention eingeführt, wonach über einen zweimal in einem Produkt auftretenden Index zu summieren ist, wenn dieses Produkt gleich einem Ausdruck ist, der diesen Index nicht enthält. Von dieser Konvention wird im folgenden stets Gebrauch gemacht werden.

Ist f die Gleichgewichtsverteilung (3) zur Temperatur T , so ist μ konstant über den ganzen Phasenraum; die rechte Seite von (9) ver-

schwindet dann wegen (5) und (9) reduziert sich auf eine bekannte und elementare thermodynamische Relation.

Ist f zwar nicht gleich f_1 , aber hinreichend nahe an f_1 , so ist es sinnvoll (9) als Gibbs'sche Relation zu deuten mit T als Temperatur des Temperaturbades und mit $\mu(q, p)$ als chemischem Potential zum Punkte q, p des Phasenraumes. Wir werden im folgenden nur Verteilungen f betrachten, die hinreichend nahe an f_1 sind. Sofern wir uns auf kleine x_i beschränken werden, sind dann alle Verteilungen f auch nahe der Verteilung

$$f_0 = C_0 \exp(-H_0/kT) \quad (11)$$

mit $H_0(q, p) = H(q, p, 0)$.

Wenn wir eine Gesamtheit solcher Systeme (ohne gegenseitige Wechselwirkung) durch Angabe ihrer Verteilungsfunktion $f(q, p)$ beschreiben, so tun wir nichts anderes als das, was für ein thermodynamisches System mit inneren Freiheitsgraden üblich ist. Ein Unterschied gegenüber konventionellen Beispielen besteht hier nur insofern, als die inneren Variablen nicht eine endliche oder eine abzählbar unendliche, sondern eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit bilden. Dementsprechend werden die chemischen Potentiale, die den einzelnen inneren Variablen zuzuordnen sind, nicht durch einen diskreten Index unterschieden, sondern durch eine oder mehrere kontinuierlichen Variablen, nämlich q und p , welche man daher besser als Argumente schreibt. Im übrigen stünde nichts im Wege die diskontinuierliche Beschreibung beizubehalten, indem man den Phasenraum genügend fein in Zellen endlicher Größe aufteilt.

3. Die Entropieerzeugung

Ändert sich die Verteilungsfunktion im Laufe der Zeit, so gewinnt man aus (9) sofort die Entropieproduktion

$$T\sigma = T \left. \frac{\partial s}{\partial t} \right|_{\text{irreversibel}} = - \int \mu \frac{\partial f}{\partial t} d\tau. \quad (12)$$

Hierbei ist wie üblich angenommen, daß der Arbeits- und Wärmeaustausch mit dem Temperaturbad reversibel erfolgt, und damit vorausgesetzt, daß sich das Temperaturbad, selbst bei Änderung seiner intensiven Parameter, stets im quasistatischen Gleichgewicht befindet. (12) schreibt sich nun mit Hilfe von (3) als

$$T\sigma = \int \frac{\partial f}{\partial t} (\log f_1 - \log f) d\tau. \quad (13)$$

Wir finden eine weitere Darstellung der Entropieproduktion, indem wir annehmen, daß sich die Änderung von f durch eine Strömung im

Phasenraum mit der Strömungsgeschwindigkeit $\vec{w} = \{w_q, w_p\}$ beschreiben läßt, so daß eine Kontinuitätsgleichung gilt

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot f \vec{w} = 0. \quad (14)$$

$\vec{\nabla}$ ist der Nabla-Operator im Phasenraum mit den Komponenten $\partial/\partial q$, $\partial/\partial p$. Durch Einsetzen von (11) in (12) und partielle Integration folgt

$$T\sigma = - \int f \vec{w} \cdot \vec{\nabla}_\mu d\tau = \int (f_1 \vec{w}_1 - f \vec{w}) \cdot \vec{\nabla}_\mu d\tau. \quad (15)$$

\vec{w}_1 ist der Strömungsvektor im Phasenraum bei Gleichgewicht mit der Gleichgewichtsverteilung f_1 .

Der hinzugefügte Summand $f_1 \vec{w}_1$ ändert das Integral nicht; um dies einzusehen, mache man die partielle Integration rückgängig und beachte $\vec{\nabla} \cdot f_1 \vec{w}_1 = 0$. Die bei der partiellen Integration auftretenden Oberflächenintegrale haben wir gleich Null gesetzt. Dies ist hinsichtlich der Impulse stets gerechtfertigt; hinsichtlich der Koordinaten ist dies eine zusätzliche Voraussetzung, die bei zyklischen Koordinaten stets erfüllt ist, aber auch in den meisten anderen Fällen gegeben sein dürfte.

Für die Entropieproduktion haben wir mit (13) und (15) zwei gleichwertige, aber äußerlich verschiedene Ausdrücke gewonnen, die beide Summen von Produkten (hier genauer Integrale über Produkte) sind. Der eine Faktor, $\log f_1 - \log f$ bzw. $\vec{\nabla}_\mu$, ist die thermodynamische Kraft, der andere Faktor, $\partial f/\partial t$ bzw. $f_1 \vec{w}_1 - f \vec{w}$ ist der Fluß. In beiden Fällen verschwinden *beide* Faktoren im Gleichgewicht.

Bei kleinen Abweichungen von der Gleichgewichtsverteilung f_1 gilt in erster Näherung

$$\log f_1 - \log f \approx \frac{1}{f_1} (f_1 - f) \quad (16)$$

und, wegen (3) und der vorstehenden Gleichung,

$$\left. \begin{aligned} \vec{\nabla}_\mu &= \vec{\nabla}(H + kT \log f) = kT \vec{\nabla} \log f / f_1 \approx kT \vec{\nabla} \frac{f}{f_1} \\ &= \frac{1}{f_1} (f \vec{\nabla} H + kT \vec{\nabla} f). \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Die phänomenologischen Gleichungen für kleine Abweichungen vom Gleichgewicht — das sind die linearen Relationen zwischen Flüssen und thermodynamischen Kräften — können nun in üblicher Weise angesetzt werden. Sie haben eine äußerlich verschiedene Gestalt, je nachdem ob wir von (13) oder (15) ausgehen. Im ersten Fall ist $\partial f/\partial t$ im Punkte q, p eine lineare Funktion der Werte von $(f_1 - f)/f_1$ in allen Punkten des Phasenraumes; im zweiten Fall ist $\vec{w}_1 f_1 - \vec{w} f$ im Punkte q, p eine lineare Funktion der Werte von $kT \vec{\nabla} (f/f_1)$ in allen Punkten des Phasenraumes.

Dies findet seinen angemessenen Ausdruck in den Integralbeziehungen ($d\tau' = d q' d p'$)

$$\frac{\partial f(q, p)}{\partial t} = \int K(q, p; q', p') \frac{f_1(q', p') - f(q', p')}{f_1(q', p')} d\tau' \quad (18)$$

bzw.

$$\vec{w}_1 f_1(q, p) - \vec{w} f(q, p) = k T \int \Gamma(q, p; q', p') \vec{V}' \frac{f(q', p')}{f_1(q', p')} d\tau'. \quad (19)$$

Der Kern $K(q, p; q', p')$ ist eine skalare Funktion, der Kern $\Gamma(q, p; q', p')$ ein Tensor im Phasenraum. Der Operator \vec{V}' bezieht sich auf die Koordinaten q', p' . Beide Kerne sind im allgemeinen auch noch von den Parametern α_i abhängig.

Natürlich sind die Kerne K und Γ nicht voneinander unabhängig. Vielmehr muß (14) gelten. Demzufolge gilt für alle Funktionen $f(q', p')$, welche (5) genügen, identisch

$$\begin{aligned} & \int K(q, p; q', p') \frac{f_1(q', p') - f(q', p')}{f_1(q', p')} d\tau' \\ &= k T \int \vec{V} \Gamma(q, p; q', p') \cdot \vec{V}' \frac{f(q', p') - f_1(q', p')}{f_1(q', p')} d\tau'. \end{aligned}$$

Eine partielle Integration nach q', p' auf der rechten Seite verwandelt \vec{V}' in $-\vec{V}'$, wobei die Umkehrung der Pfeilrichtung andeuten soll, daß dieser Operator nach links, d.h. auf den Kern Γ wirkt. Man setzt nun

$$f(q, p) = f_1(q, p) + \delta(q - q_1) \delta(p - p_1) - \delta(q - q_2) \delta(p - p_2) \quad (20)$$

mit beliebigen $q_1, p_1; q_2, p_2$. Damit ist die Gültigkeit von (5) gesichert. Es ergibt sich dann nach Ausführung der Integrationen

$$\frac{1}{f_1(q', p')} [K(q, p; q', p') - k T \vec{V} \cdot \Gamma \cdot \vec{V}'] = \psi(q, p) \quad (21)$$

mit zunächst unbestimmter Funktion $\psi(q, p)$.

4. Onsagersche und Casimirsche Relationen

Ein wesentlicher weiterer Schritt ist nun die Anwendung der Onsagerschen Symmetrie — und der Casimirschen Antisymmetriebeziehungen. Im Falle des phänomenologischen Ansatzes (18) sind alle Variablen, d.h. die $f(q, p)$ für alle Punkte des Phasenraumes von gleichem Symmetriecharakter in bezug auf Zeitumkehr. Es sind daher genau die Onsagerschen Symmetriebeziehungen anzuwenden. Jedoch tritt hier eine bereits von ONSAGER angegebene Modifikation ein; die phänomenologischen Koeffizienten hängen von den in bezug auf Zeitumkehr ungeraden Parametern p, p' ab. Damit liegt eine analoge Situation vor, wie man sie bei Coriolis-Kräften oder bei Magnetfeldern hat, und die

Symmetriebeziehungen lauten daher

$$K(q, p; q', p') = K(q', -p'; q, -p). \quad (22)$$

Eine andere Situation liegt beim phänomenologischen Ansatz (19) vor. Die Variablen $\vec{w}_1 f_1(q, p)$, $\vec{w} f(q, p)$ fallen in q - und p -Komponenten auseinander. Die ersteren sind ungerade, die letzteren gerade in bezug auf Zeitumkehr. Aus diesem Grunde treten bei den Matrix-Komponenten sowohl Onsagersche als auch Casimirsche Beziehungen auf. Sie lauten

$$\left. \begin{aligned} \Gamma_{11}(q, p; q', p') &= \Gamma_{11}(q', -p'; q, -p) \\ \Gamma_{12}(q, p; q', p') &= -\Gamma_{21}(q', -p'; q, -p) \\ \Gamma_{22}(q, p; q', p') &= \Gamma_{22}(q', -p'; q, -p) \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Macht man von (22) Gebrauch, so folgt aus (21) leicht, daß $\psi(q, p)$ proportional zu $f_1(q, p)$ ist, also mit einer Konstanten α

$$\psi(q, p) = \alpha f_1(q, p). \quad (24)$$

Wegen (5) ist es gleichgültig, ob man in den phänomenologischen Gln. (18) den Kern $K(q, p; q', p')$ oder den Kern $K(q, p; q', p') - \alpha f_1(q, p) f_1(q', p')$ verwendet. Wir wollen daher den letzteren Kern im folgenden zugrundelegen, bezeichnen ihn aber wieder mit $K(q, p; q', p')$. Das läuft praktisch darauf hinaus, daß wir $\alpha = 0$ setzen. Dann folgt aber aus (21), indem wir über q, p oder über q', p' integrieren und den Gaußschen Satz anwenden,

$$\int K(q, p; q', p') d\tau = \int K(q, p; q', p') d\tau' = 0. \quad (25)$$

Die Relation (22) bleibt dabei unverändert.

5. Der Kern $K(q, p; q', p')$

Der Kern $K(q, p; q', p')$ läßt sich in einen geraden und einen ungeraden Anteil zerlegen

$$K(q, p; q', p') = G(q, p; q', p') + U(q, p; q', p') \quad (26)$$

derart, daß

$$G(q, p; q', p') = G(q, -p; q', -p'), \quad (27)$$

$$U(q, p; q', p') = -U(q, -p; q', -p'). \quad (28)$$

Man beweist zunächst, daß die Eigenschaften (25) auch für den geraden und den ungeraden Teil einzeln gültig sind. Weiter folgt aus (22), daß G symmetrisch, U antisymmetrisch in den beiden Argumentenpaaren ist

$$G(q, p; q', p') = G(q', p'; q, p), \quad (29)$$

$$U(q, p; q', p') = -U(q', p'; q, p). \quad (30)$$

Ferner sieht man unmittelbar, daß der ungerade oder antisymmetrische Anteil keinen Beitrag zur Entropieproduktion, d.h. zu

$$T\sigma = \int \left\{ [G(q, p; q', p') + U(q, p; q', p')] \times \right. \\ \left. \times \frac{f_1(q, p) - f(q, p)}{f_1(q, p)} \frac{f_1(q', p') - f(q', p')}{f_1(q', p')} d\tau d\tau' \right\} \quad (31)$$

liefert.

Wir fragen nun, unter welchen Bedingungen auch der gerade Anteil bei beliebiger Verteilung $f(q, p)$ keine Entropieproduktion geben würde. Dazu setze man wieder die speziellen Verteilungen (20) ein und erhält

$$2G(q_1, p_1; q_2, p_2) = f_1(q, p) \psi_1(q_2, p_2) + f_1(q_2, p_2) \psi_1(q, p).$$

Anwendung von (22), d.h. Integration etwa über q_2, p_2 , führt auf Proportionalität von $\psi_1(q, p)$ mit $f_1(q, p)$. Daher wird mit einer Konstanten β ,

$$G(q, p; q', p') = \beta f_1(q, p) f_1(q', p'). \quad (32)$$

Diese Gestalt von G ist nicht nur notwendig, sondern auch hinreichend für das identische Verschwinden der Entropieproduktion. Sie bedingt auch, daß der Beitrag von G zu den phänomenologischen Gln. (18) verschwindet.

Diese Tatsache erlaubt uns nun, die Gestalt des ungeraden Kerns $U(q, p; q', p')$ allgemein und explizit festzulegen. Wir erinnern uns dazu an die gehemmten Gleichgewichte der Thermodynamik. Sie können vom Standpunkt der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse dadurch charakterisiert werden, daß man die Reaktionsgeschwindigkeiten gleich Null setzt. Dies wird im Gedankenexperiment durch Hinzufügen geeigneter Dekatalysatoren erreicht, mathematisch dadurch, daß man die phänomenologischen Koeffizienten alle gleich Null setzt. Tatsächlich ist eine bessere und allgemeinere Charakteristik möglich. Wir nennen einen Zustand oder einen Vorgang thermodynamisch vollständig gehemmt, wenn den phänomenologischen Koeffizienten die notwendigen und hinreichenden Bedingungen auferlegt sind, welche die Entropieproduktion identisch gleich Null machen. Falls alle inneren Variablen vom selben Symmetrieverhalten in bezug auf Zeitumkehr sind und ferner keine ungeraden inneren Parameter vorliegen, ist diese Forderung äquivalent dem Verschwinden aller phänomenologischen Koeffizienten. In allen anderen Fällen bleiben jedoch noch zeitliche Zustandsänderungen möglich. Sie sind aber reversibel. Eine weitergehende Hemmung würde einen Eingriff bedeuten, der nicht nur den thermodynamischen, sondern auch den mechanischen Charakter der Gesamtheit ändert, der also nicht nur die irreversible Wechselwirkung der hier betrachteten Systeme mit dem umgebenden Temperaturbad unterbindet, sondern auch noch deren Hamilton-Funktion abändert.

Wenn wir also genau die notwendigen und hinreichenden Bedingungen für das Verschwinden der Entropieproduktion ansetzen, so wird die Bewegung im Phasenraum reversibel und damit durch die Liouville'sche Gl. (4) beschrieben. Da nur der ungerade Anteil U von K zu den phänomenologischen Gln. (18) beiträgt, muß also für alle Verteilungsfunktionen $f(q, p)$, welche (5) genügen, identisch gelten

$$\frac{\partial f}{\partial p} \frac{\partial H}{\partial q} - \frac{\partial f}{\partial q} \frac{\partial H}{\partial p} = \int U(q, p; q', p') \frac{f_1(q', p') - f(q', p')}{f_1(q', p')} d\tau'.$$

Wählt man speziell $f(q, p)$ so wie in (20), dann folgt

$$\left. \begin{aligned} &U(q, p; q', p') \\ &= f_1(q, p) \left[\delta'(q - q') \delta(p - p') \frac{\partial H}{\partial p} - \delta(q - q') \delta'(p - p') \frac{\partial H}{\partial q} \right]. \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

Es ist natürlich a priori denkbar, daß eine Hemmung, welche den geraden Anteil des Kerns $K(q, p; q', p')$ beeinflusst, auch den ungeraden Anteil abändern kann. Im Hinblick auf den verschiedenen Symmetriecharakter von G und U erscheint es aber sehr wohl möglich, daß eine solche Beeinflussung nicht besteht. Tatsächlich gibt es hierzu mehrere vertraute Beispiele, so die Kramerssche Gleichung, die Boltzmannsche Fundamentalgleichung der kinetischen Gastheorie (wenigstens im linearisierten Falle bei kleinen Abweichungen von der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung⁴), die Bloch'sche Fundamentalgleichung der Elektronentheorie der Metalle. In allen diesen Beispielen setzt sich die Änderung der Verteilungsfunktion additiv und unabhängig aus der Änderung infolge der natürlichen Bewegung und der Änderung durch Stöße zusammen.

Es ist daher die Gültigkeit eines Prinzips nahegelegt, welches auch durch die Ergebnisse der unten noch zu erwähnenden Arbeit von CALLEN⁵ eine gewisse Rechtfertigung erfährt, des Prinzips von der Unabhängigkeit der mechanischen und thermodynamischen Hemmungen oder von der Additivität der mechanischen und stochastischen Übergangswahrscheinlichkeiten.

In mathematischer Formulierung besagt dieses Prinzip, daß eine thermodynamische Hemmung, welche die Hamilton-Funktion des einzelnen Teilchens ungeändert läßt, nur den geraden Teil des Kerns $K(q, p; q', p')$ oder die stochastischen Übergangswahrscheinlichkeiten beeinflusst.

Die Gestalt des ungeraden Teils $U(q, p; q', p')$ bleibt danach bestehen, wenn wir die thermodynamischen Hemmungen wieder aufheben, und

⁴ CHANG, W., u. G. E. UHLENBECK: Report M 999, 1952, Eng. Res. Inst., University of Michigan.

⁵ CALLEN, H. B.: Phys. Rev. **105**, 360 (1957).

mit dem Operator

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial}{\partial q} - \frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial}{\partial p} \quad (34)$$

läßt sich dann (18) so schreiben

$$\frac{df(q, p)}{dt} = \int G(q, p; q', p') \frac{f_1(q', p') - f(q', p')}{f_1(q', p')} d\tau' \quad (35)$$

mit symmetrischem Kern $G(q, p; q', p')$.

6. Der Kern $\Gamma(q, p; q', p')$

In analoger Weise kann man die phänomenologischen Beziehungen (19) behandeln. Man zerlegt hierzu in folgender Weise in gerade und ungerade Anteile

$$\left. \begin{aligned} \Gamma_{11}(q, p; q', p') &= G_{11}(q, p; q', p') + U_{11}(q, p; q', p') \\ \Gamma_{12}(q, p; q', p') &= G_{12}(q, p; q', p') + U_{12}(q, p; q', p') \\ \Gamma_{21}(q, p; q', p') &= -G_{12}(q', p'; q, p) + U_{12}(q', p'; q, p) \\ \Gamma_{22}(q, p; q', p') &= G_{22}(q, p; q', p') + U_{22}(q, p; q', p') \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

Die Onsager-Casimirschen Relationen (23), welche im Ansatz für Γ_{21} bereits benutzt sind, besagen im übrigen, daß G_{11} und G_{22} symmetrisch, U_{11} und U_{22} antisymmetrisch in den Argumentenpaaren q, p und q', p' sind.

Die Anteile $U_{11}, G_{12}, -G_{12}, U_{22}$ tragen wieder nicht zur Entropieproduktion bei. Die notwendige und hinreichende Bedingung für das Verschwinden der Entropieproduktion ist

$$\frac{\partial^2 G_{11}(q, p; q', p')}{\partial q \partial q'} + \frac{\partial^2 U_{12}(q, p; q', p')}{\partial q \partial p'} + \frac{\partial^2 U_{12}(q', p'; q, p)}{\partial q' \partial p} + \frac{\partial^2 G_{22}(q, p; q', p')}{\partial p \partial p'} = 0.$$

Dann lautet (14), wenn $f \vec{w}$ durch (19) ausgedrückt wird,

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} &= kT \int \left[\frac{\partial}{\partial q} U_{11}(q, p; q', p') \frac{\partial}{\partial q'} + \frac{\partial}{\partial q} G_{12}(q, p; q', p') \frac{\partial}{\partial p'} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\partial}{\partial p} G_{12}(q', p'; q, p) \frac{\partial}{\partial q'} + \frac{\partial}{\partial p} U_{22}(q, p; q', p') \frac{\partial}{\partial p'} \right] \frac{f(q', p')}{f_1(q', p')} d\tau'. \end{aligned}$$

Damit diese Gleichung für alle $f(q, p)$, welche (5) erfüllen, mit der Liouvilleschen Gl. (1) übereinstimmt, muß gelten

$$\left. \begin{aligned} U_{11} &= U_{22} = 0 \\ G_{12}(q, p; q', p') &= -\delta(q - q') \delta(p - p') f_1(q, p). \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

Die Differentialgleichung für die Verteilungsfunktion $f(q, p)$ lautet daher allgemein, d.h. jetzt wieder bei zugelassener Entropieproduktion,

$$\left. \begin{aligned} \frac{df}{dt} &= kT \int \left[\frac{\partial}{\partial q} G_{11}(q, p; q', p') \frac{\partial}{\partial q'} + \frac{\partial}{\partial q} U_{12}(q, p; q', p') \frac{\partial}{\partial p'} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial}{\partial p} U_{12}(q', p'; q, p) \frac{\partial}{\partial q'} + \frac{\partial}{\partial p} G_{22}(q, p; q', p') \frac{\partial}{\partial p'} \right] \frac{f(q', p')}{f_1(q', p')} d\tau'. \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

Die Funktionen G_{11} , U_{12} , G_{22} haben, wie schon oben erwähnt, die Symmetrieeigenschaften

$$\left. \begin{aligned} G_{11}(q, p; q', p') &= G_{11}(q', p'; q, p) = G_{11}(q, -p; q', -p') \\ U_{12}(q, p; q', p') &= -U_{12}(q, -p; q', -p') \\ G_{22}(q, p; q', p') &= G_{22}(q', p'; q, p) = G_{22}(q, -p; q', -p'). \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

7. Übergangswahrscheinlichkeiten

Die Differentialgleichung (18) läßt sich in eine geläufigere Form bringen, indem man eine neue Funktion $W(q', p'; q, p)$ in folgender Weise einführt

$$\left. \begin{aligned} f_1(q', p') W(q', p'; q, p) \\ = -K(q, p; q', p') + \delta(q - q') \delta(p - p') \psi_2(q, p). \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

Die Funktion $\psi_2(q, p)$ ist wegen (25) nicht willkürlich wählbar. Vielmehr gilt

$$\psi_2(q, p) = f_1(q, p) \int W(q, p; q', p') d\tau'. \quad (41)$$

Damit entsteht aus (18)

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \int [f(q', p') W(q', p'; q, p) - f(q, p) W(q, p; q', p')] d\tau'. \quad (42)$$

Während zunächst an Allgemeinheit nichts eingebüßt ist, liegt eine Spezialisierung vor, sobald man, wie üblich, die Funktion $W(q', p'; q, p)$ als Übergangswahrscheinlichkeit vom Punkte q', p' zum Punkte q, p des Phasenraumes deutet; denn damit wird die Funktion $W(q', p'; q, p)$ nicht-negativ für alle Werte der Argumente angenommen. Im übrigen gilt wegen (21)

$$f_1(q', p') W(q', p'; q, p) = f_1(q, p) W(q, -p; q', -p'). \quad (43)$$

Ferner folgt aus (42), wenn man für f die Gleichgewichtsverteilung $f_1(q, p)$ einsetzt,

$$\int [f_1(q', p') W(q', p'; q, p) - f_1(q, p) W(q, p; q', p')] d\tau' = 0. \quad (44)$$

Auch $W(q, p; q', p')$ läßt sich in einen geraden Anteil W_g und einen ungeraden Anteil W_u aufspalten. (42) geht dann über in

$$\frac{df}{dt} = \int [f(q', p') W_g(q', p'; q, p) - f(q, p) W_g(q, p; q', p')] d\tau'. \quad (45)$$

Statt (43) haben wir jetzt

$$f_1(q', p') W_g(q', p'; q, p) = f_1(q, p) W_g(q, p; q', p'), \quad (46)$$

da

$$W_g(q, -p; q', -p') = W_g(q, p; q', p') \quad (47)$$

ist. Die zu (44) analoge Gleichung ist dann eine unmittelbare Folge von (46).

Gl. (46) besagt, daß für die Übergangswahrscheinlichkeiten nach Abzug der reversiblen Bewegung das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts gilt.

8. Die Kramerssche Gleichung

Die Kramerssche Gl. (2) ergibt sich als Spezialfall der Gl. (18) oder (45), bzw. der Gln. (14) und (19). Ihr liegt die Idee zugrunde, daß für die zeitliche Änderung der Verteilungsfunktion $f(q, p)$ im Punkte q, p nur ihre Werte in unmittelbarer Nachbarschaft dieses Punktes von Einfluß sind. Das entspricht der Annahme schwacher Stöße der Systeme mit dem Wärmebad. Die einfachste Möglichkeit, diesen Sachverhalt auszudrücken, scheint ein Ansatz

$$W_g(q, p; q', p') = w(q, p) \delta(q - q') \delta(p - p') \quad (48)$$

zu sein. Man sieht jedoch unmittelbar an (45), daß daraus $df/dt = 0$, d. h. die Liouvillesche Gleichung der reversiblen Bewegung folgen würde. Man muß daher allgemeinere Ansätze wählen, bei denen die Übergangswahrscheinlichkeit etwa durch eine Gaußsche Verteilung von kleiner, aber nicht verschwindender Breite gegeben ist, oder man muß, und dies ist formal weitgehend äquivalent, im Ansatz (48) auch noch Ableitungen der δ -Funktionen zulassen.

Zweckmäßiger ist es jedoch von (38) auszugehen und entsprechende Ansätze für G_{11} , U_{12} , G_{22} zu versuchen. Hier ist es tatsächlich der einfachste — und der Gl. (48) entsprechende — Ansatz, welcher zur Kramersschen Gleichung führt, nämlich

$$\left. \begin{aligned} G_{11}(q, p; q', p') &= f_1 g_1(q, p) \delta(q - q') \delta(p - p') \\ U_{12}(q, p; q', p') &= f_1 u(q, p) \delta(q - q') \delta(p - p') = U_{21}(q', p'; q, p) \\ G_{22}(q, p; q', p') &= f_1 g_2(q, p) \delta(q - q') \delta(p - p') \end{aligned} \right\} \quad (49)$$

mit in p geraden Funktionen g_1 und g_2 , mit in p ungerader Funktion u . Wir erhalten zunächst

$$\frac{df}{dt} = kT \left\{ \frac{\partial}{\partial q} f_1 g_1(q, p) \frac{\partial}{\partial q} + \frac{\partial}{\partial q} f_1 u(q, p) \frac{\partial}{\partial p} + \frac{\partial}{\partial p} f_1 u(q, p) \frac{\partial}{\partial q} + \frac{\partial}{\partial p} f_1 g_2(q, p) \frac{\partial}{\partial p} \right\} \frac{f(q, p)}{f_1(q, p)} \quad (50)$$

Daraus wird nach Umformung unter Berücksichtigung von (3)

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{df}{dt} &= \frac{\partial}{\partial q} g_1 \left(f \frac{\partial H}{\partial q} + kT \frac{\partial f}{\partial q} \right) + \frac{\partial}{\partial q} u \left(f \frac{\partial H}{\partial p} + kT \frac{\partial H}{\partial p} \right) + \\ &+ \frac{\partial}{\partial p} u \left(f \frac{\partial H}{\partial q} + kT \frac{\partial H}{\partial q} \right) + \frac{\partial}{\partial p} g_2 \left(f \frac{\partial H}{\partial p} + kT \frac{\partial f}{\partial p} \right) \end{aligned} \right\} \quad (51)$$

In der Tat erhalten wir nun die Kramerssche Gl. (2), wenn wir $g_1 = u = 0$ annehmen. Dies entspricht der Grundvoraussetzung bei der Herleitung der Kramersschen Gleichung, wonach die Stöße mit dem Wärmebad schwach aber hart sind, so daß die Koordinatenänderung während eines Stoßes von erheblich geringerer Größenordnung ist als die Impulsänderung. Im Bilde der Phasenraumströmung heißt dies ja, daß die q -Komponente des Geschwindigkeitsvektors \dot{w} gleich Null ist, wenn wir von der reversiblen Bewegung absehen, oder anders ausgedrückt, daß die q -Komponente von \dot{w} durch die reversible Bewegung allein gegeben ist, und daraus folgt dann $g_1 = u = 0$.

Im übrigen schließt man daraus, daß die Entropieerzeugung nicht negativ sein kann, auf $g_2(q, p) \geq 0$.

9. Die Smoluchowskische Gleichung

Es ist verhältnismäßig einfach, die vorhergehenden Überlegungen auf Systeme mit mehr als einem Freiheitsgrad zu erweitern. Da sich dabei keine wesentlichen neuen Gesichtspunkte ergeben, wollen wir uns hier damit begnügen, die Kramerssche Gleichung für Systeme mit n Freiheitsgraden, also mit generalisierten Koordinaten q_1, q_2, \dots, q_n und kanonisch konjugierten Impulsen p_1, p_2, \dots, p_n ohne Herleitung niederzuschreiben. Sie lautet

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} = \frac{\partial}{\partial p_i} L_{ik} \left[f \frac{\partial H}{\partial p_k} + kT \frac{\partial f}{\partial p_k} \right] \quad (52)$$

mit den Symmetrieeigenschaften der phänomenologischen Koeffizienten

$$L_{ik}(q_j, p_j) = L_{ki}(q_j, -p_j). \quad (53)$$

Sie unterliegen natürlich zusätzlich noch den Bedingungen, welche die Forderung nicht negativer Entropieerzeugung stellt.

Wie SACK⁶ und BRINKMAN⁷ gezeigt haben, läßt sich aus (2) in einfacher Weise die Smoluchowskische Diffusionsgleichung gewinnen. Wir geben hier einen Beweis für Systeme mit beliebiger Zahl von Freiheitsgraden, der die Voraussetzung konstanter Koeffizienten L_{ik} vermeidet.

Die Hamilton-Funktion $H(q_j, p_j)$ sei explizit geschrieben als

$$H(q_j, p_j) = V(q_j) + \frac{1}{2} b^{ik}(q_j) p_i p_k. \quad (54)$$

Die Dichte $\varrho(q_j)$ und der Vektor der Stromdichte $j_i(q_j)$ im Koordinatenraum lassen sich durch die Verteilungsfunktion $f(q_j, p_j)$ in folgender Weise ausdrücken

$$\varrho(q_j) = \int f(q_j, p_j) d\tau_p, \quad (55)$$

$$j_i(q_j) = \int v_i f(q_j, p_j) d\tau_p = \int \frac{\partial H}{\partial p_i} f(q_j, p_j) d\tau_p = b^{ik}(q_j) \int p_k f(q_j, p_j) d\tau_p. \quad (56)$$

⁶ SACK, R.A.: Physica, Haag **22**, 917 (1956).

⁷ BRINKMAN, H.C.: Physica, Haag **22**, 29 (1956).

$d\tau_p$ bezeichnet das Volumenelement im Impulsraum, über dessen ganze Ausdehnung integriert wird. Zweckmäßig führen wir noch die zu b^{ik} reziproke Matrix b_{ik} ein.

Integriert man nun (52) über den Impulsraum, so folgert man mit Hilfe partieller Integrationen, daß

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \frac{\partial j_i}{\partial q_i} = 0. \quad (57)$$

Dies ist die Kontinuitätsgleichung. [Sie muß auch aus der allgemeinen Fundamentalgleichung (18) folgen, was eine weitere Einschränkung der zulässigen Kerne $K(q, p; q', p')$ bedeutet.] Man kann nun weitere Gleichungen herleiten, indem man (52) mit $p_l, p_l p_m, p_l p_m p_n, \dots$ multipliziert, und jedesmal über den Impulsraum integriert. Man erhält so ein System von Gleichungen für die Größen ϱ, j_i und die höheren Momente der Verteilungsfunktion $f(q_j, p_j)$.

Zweckmäßiger ist es nach Orthogonalpolynomen im Impulsraum mit der Gewichtsfunktion

$$\varphi = \exp \left[-\frac{1}{2} b^{ik} p_i p_k / k T \right], \quad (58)$$

d.h. nach Hermiteschen Polynomen in mehreren Veränderlichen zu entwickeln. Ändern sich die Systemparameter nur langsam gegenüber der Einstellzeit des Impulsgleichgewichts, so weicht die Verteilungsfunktion $f(q_j, p_j)$ hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von den p_j stets nur wenig von (58) ab und man kann die Entwicklung nach Hermiteschen Polynomen nach denen ersten Grades abbrechen. Dies führt auf den Ansatz

$$f(q_j, p_j) = (a_0 + a_i p_i) \varphi, \quad (59)$$

mit Koeffizienten a_0 und a_i , die nur von den q_j und von t abhängen. Dann ist

$$\begin{aligned} \varrho &= (2\pi k T)^{n/2} |b_{ik}|^{\frac{1}{2}} a_0, \\ j_i &= (2\pi k T)^{n/2} k T |b_{ik}|^{\frac{1}{2}} a_i. \end{aligned}$$

Setzt man (59) in (52) ein, multipliziert mit p_k und integriert über den Impulsraum, so ergibt sich

$$b_{kl} \frac{\partial j_l}{\partial t} + k T \frac{\partial \varrho}{\partial q_k} + \varrho \frac{\partial V}{\partial q_k} + \frac{1}{2} k T \varrho b^{lm}_{,k} b_{lm} = -\bar{L}_{kl}(q_j) j_l. \quad (60)$$

$b^{lm}_{,k}$ bedeutet den Differentialquotienten von b^{lm} nach q_k . $\bar{L}_{kl}(q_j)$ ist der Mittelwert von $L_{kl}(q_j, p_j)$ über den Impulsraum mit der Gewichtsfunktion (58). Im übrigen gilt

$$\delta_k \equiv b^{lm}_{,k} b_{lm} = \det |b_{lm}| \frac{\partial}{\partial q_k} \det |b^{lm}| = \frac{\partial}{\partial q_k} \log \det |b^{lm}|. \quad (61)$$

Indem man die Stromdichte j_i aus (57) und (60) eliminiert, erhält man eine durch Trägheitsterme ergänzte Smoluchowski-Gleichung. Man kann diese Terme bei genügend langsamer Veränderung der Systemparameter vernachlässigen; dazu streiche man den ersten Term auf der linken Seite von (60). Dann ergibt sich die eigentliche Smoluchowski-Gleichung

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial q_i} L^{ik}(q_j) \left[kT \frac{\partial \varrho}{\partial q_k} + \varrho \frac{\partial V}{\partial q_k} + \frac{1}{2} kT \varrho \delta_k \right], \quad (62)$$

worin die Matrix $L^{ik}(q_j)$ zur Matrix $\bar{L}_{ik}(q_j)$ reziprok ist. Diese Gleichung läßt sich, wie PRIGOGINE und MAZUR⁸ gezeigt haben, auch direkt mit den Methoden der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse herleiten.

Es sei noch bemerkt, daß die Matrix b_{ik} eine Metrik im Koordinatenraum definiert. In bezug auf diese Metrik ist die Dichte

$$\tilde{\varrho} = |b_{ik}|^{-\frac{1}{2}} \varrho \equiv \varrho / b.$$

Damit schreibt sich (62) in der vertrauteren Form

$$\frac{\partial \tilde{\varrho}}{\partial t} = \frac{1}{b} \frac{\partial}{\partial q_i} b L^{ik} \left[kT \frac{\partial \tilde{\varrho}}{\partial q_k} + \tilde{\varrho} \frac{\partial V}{\partial q_k} \right].$$

Diese Dichte $\tilde{\varrho}$ ist invariant bei Koordinatentransformationen. Die äußeren Parameter x_i können, wie ergänzend bemerkt sei, in die potentielle Energie V , in L^{ik} und in b eingehen.

10. Zurückführung auf diskrete innere Variable

Bemerkenswert ist auch eine andere Umbildung der Kramersschen Gl. (52), die wir jedoch der Allgemeinheit halber an der Gl. (35) auseinandersetzen wollen.

Wir beschränken uns dazu auf kleine Systemparameter x_i und denken uns die Hamilton-Funktion H nach Potenzen und Produkten der x_i bis zur zweiten Ordnung entwickelt

$$H = H_0 + x_i H_i + \frac{1}{2} x_i x_k H_{ik}. \quad (63)$$

Sind die x_i klein und ist die Gesamtheit gealtert — d.h. die Veränderung der Verteilungsfunktion hängt nicht mehr von ihren Anfangswerten, sondern nur noch von den zeitlichen Änderungen der Parameter x_i ab — dann ist f stets nahe an f_0 und wir schreiben

$$f(q_j, p_j) = f_0(q_j, p_j) + \Psi(q_j, p_j). \quad (64)$$

Die thermodynamischen Eigenschaften der Gesamtheit berechnen wir, entsprechend ihrem isothermen Charakter, aus der freien Energie pro System

$$F = \int (H + kT \log f) f d\tau. \quad (65)$$

⁸ PRIGOGINE, I., u. P. MAZUR: Physica, Haag 19, 241 (1953).

Entwicklung nach Potenzen und Produkten der x_i und Ψ gibt

$$F = F^+ + x_i \int H_i f_0 d\tau + \frac{1}{2} x_i x_k \int H_{ik} f_0 d\tau + \left\{ \begin{array}{l} + x_i \int H_i \Psi d\tau + \frac{kT}{2} \int \frac{\Psi^2}{2f_0} d\tau. \end{array} \right\} \quad (66)$$

Dabei sind höhere als quadratische Glieder vernachlässigt. F^+ ist die freie Energie im Bezugszustand $x_i=0$, $\Psi=0$.

Die zeitliche Veränderung von Ψ genügt nach (35) der Gleichung

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \Psi}{\partial t} + [\Psi, H_0] + [f_0, x_i H_i] \\ = - \int G(q_j, p_j; q'_j, p'_j) \left[\frac{\Psi(q'_j, p'_j)}{f_0(q'_j, p'_j)} + \frac{x_i H_i(q'_j, p'_j)}{kT} \right] d\tau', \end{aligned} \right\} \quad (67)$$

wenn wir uns auf Glieder beschränken, die in den x_i und in Ψ von erster Ordnung klein sind. Unter G ist hier der Kern G für $x_i=0$ verstanden. Die Abhängigkeit des Kerns von den x_i kommt in dieser Näherung — man benötigt die Eigenschaft (25) zum Beweis — nicht zur Geltung. $[\Phi, \Psi]$ ist die Poissonsche Klammer

$$[\Phi, \Psi] = \frac{\partial \Phi}{\partial q_i} \frac{\partial \Psi}{\partial p_i} - \frac{\partial \Phi}{\partial p_i} \frac{\partial \Psi}{\partial q_i}. \quad (68)$$

Statt die Verteilung der Gesamtheit durch die Verteilungsfunktion f oder durch Ψ zu beschreiben, kann man sie ebensogut durch Angabe der Entwicklungskoeffizienten der Funktion Ψ bezüglich eines vollständigen, fest gewählten, Funktionensystems charakterisieren. Wir wählen dieses Funktionensystem orthonormiert bezüglich der Gewichtsfunktion $1/f_0(q_j, p_j)$ und so, daß jede einzelne Funktion entweder gerade oder ungerade in p ist. Sei also

$$\Psi = \sum \xi_\alpha X_\alpha(q_j, p_j) + \sum \eta_\alpha Y_\alpha(q_j, p_j) \quad (69)$$

und

$$X_\alpha(q_j, p_j) = X_\alpha(q_j, -p_j), \quad Y_\alpha(q_j, p_j) = -Y_\alpha(q_j, -p_j), \quad (70)$$

$$\int \frac{X_\alpha X_\beta}{f_0} d\tau = \delta_{\alpha\beta}, \quad \int \frac{X_\alpha Y_\beta}{f_0} d\tau = 0, \quad \int \frac{Y_\alpha Y_\beta}{f_0} d\tau = \delta_{\alpha\beta}. \quad (71)$$

Die Koeffizienten ξ_α und η_α sind dann diskrete, gerade bzw. ungerade, innere Variable im Sinne der Thermodynamik.

Einsetzen von (69) in (66) liefert unter Beachtung von (70) und (71)

$$F = F^+ + x_i \int H_i f_0 d\tau + \frac{1}{2} x_i x_k \int H_{ik} f_0 d\tau + \left\{ \begin{array}{l} + x_i \xi_\alpha \int H_i X_\alpha d\tau + \frac{kT}{2} (\xi_\alpha^2 + \eta_\alpha^2). \end{array} \right\} \quad (72)$$

Daraus folgen die thermodynamischen Relationen

$$\left. \begin{aligned} y_i - \int H_i f_0 d\tau &= x_k \int H_{ik} f_0 d\tau + \xi_\alpha \int H_i X_\alpha d\tau \\ -A_\alpha &= x_k \int H_k X_\alpha d\tau + kT \xi_\alpha \\ -B_\alpha &= + kT \eta_\alpha \end{aligned} \right\} \quad (73)$$

Die A_α , B_α sind die den inneren Variablen ξ_α , η_α zugeordneten Affinitäten.

Wir setzen nun (69) in (67) ein, multiplizieren die entstehende Gleichung einmal mit $X_\beta(q_j, p_j)/f_0(q_j, p_j)$, einmal mit $Y_\beta(q_j, p_j)/f_0(q_j, p_j)$ und integrieren über den Phasenraum. Wegen (70) und (71) ergeben sich dann die Gleichungen

$$\dot{\xi}_\beta = -G_{\beta\alpha}^{(1)} \xi_\alpha + h_{\beta\alpha} \eta_\alpha + H_{i\beta}^{(1)} x_i, \quad (74)$$

$$\dot{\eta}_\beta = -h_{\alpha\beta} \xi_\alpha - G_{\beta\alpha}^{(2)} \eta_\alpha + H_{i\beta}^{(2)} x_i, \quad (75)$$

worin

$$G_{\beta\alpha}^{(1)} = \iint X_\beta(q_j, p_j) \frac{G(q_j, p_j; q'_j, p'_j)}{f_0(q_j, p_j) f_0(q'_j, p'_j)} X_\alpha(q'_j, p'_j) d\tau d\tau', \quad (76)$$

$$G_{\beta\alpha}^{(2)} = \iint Y_\beta(q_j, p_j) \frac{G(q_j, p_j; q'_j, p'_j)}{f_0(q_j, p_j) f_0(q'_j, p'_j)} Y_\alpha(q'_j, p'_j) d\tau d\tau', \quad (77)$$

$$h_{\beta\alpha} = - \int \frac{X_\beta}{f_0} [Y_\alpha, H_0] d\tau, \quad (78)$$

$$H_{i\beta}^{(1)} = - \frac{1}{kT} \iint \frac{X_\beta(q_j, p_j)}{f_0(q_j, p_j)} G(q_j, p_j; q'_j, p'_j) H_i(q'_j) d\tau d\tau', \quad (79)$$

$$H_{i\beta}^{(2)} = - \int \frac{Y_\beta}{f_0} [f_0, H_i] d\tau. \quad (80)$$

Eine andere Schreibweise der Gln. (74) und (75) ist

$$\left. \begin{aligned} kT \dot{\xi}_\beta &= G_{\beta\alpha}^{(1)} A_\alpha - h_{\beta\alpha} B_\alpha \\ kT \dot{\eta}_\beta &= h_{\alpha\beta} A_\alpha + G_{\beta\alpha}^{(2)} B_\alpha \end{aligned} \right\} \quad (81)$$

Daß bei der Elimination der ξ_α , η_α aus (74) und (75) mit Hilfe von (73) die x_i herausfallen, folgt einfach daraus, daß im Gleichgewicht bei beliebigen x_i sowohl die $\dot{\xi}_\beta$, $\dot{\eta}_\beta$ als auch die A_α , B_α verschwinden. Man kann dies natürlich auch explizit nachrechnen.

Beiläufig sei bemerkt, daß die Variablen ξ_α und die Koeffizienten $G_{\beta\alpha}$ nicht unabhängig sind. Vielmehr folgt aus (5) und (7), und aus (24) und (76)

$$\xi_\alpha \int X_\alpha(q_j, p_j) d\tau = 0, \quad G_{\alpha\beta} \int X_\beta(q_j, p_j) d\tau = 0. \quad (82)$$

Eine besonders günstige Wahl des orthonormalen Funktionensystems X_α , Y_α ergibt sich, wenn man für diese Funktionen die normierten

Eigenfunktionen der Integralgleichung

$$\int G(q_j, p_j; q'_j, p'_j) \frac{\Psi(q'_j, p'_j)}{f_0(q'_j, p'_j)} d\tau' = \lambda \Psi(q_j, p_j)$$

wählt. Diese sind wegen (27) gerade oder ungerade in der Gesamtheit der p_j oder können im Falle entarteter Eigenwerte mit dieser Eigenschaft angenommen werden. Dann werden die Matrizen $G_{\beta\alpha}^{(1)}$ und $G_{\beta\alpha}^{(2)}$ diagonal, auch $H_{i\beta}^{(1)}$ läßt sich erheblich vereinfachen und die Beziehungen (82) sind von selbst erfüllt. Gerade diese Wahl treffen wir im Beispiel des nächsten Abschnitts.

Die Gln. (73) und (81) geben nun das vollständige Relaxationsverhalten der ξ_β, η_β bei zeitlich konstanten oder veränderlichen x_i . Sie sind tatsächlich formal identisch mit den Grundgleichungen der thermodynamischen Theorie der Relaxationserscheinungen und haben auch die richtigen Symmetrieeigenschaften der Koeffizienten. Die Symmetrien

$$G_{\beta\alpha}^{(1)} = G_{\alpha\beta}^{(1)}, \quad G_{\beta\alpha}^{(2)} = G_{\alpha\beta}^{(2)} \quad (83)$$

sind Onsagersche Symmetrierelationen, während die $h_{\beta\alpha}$ Casimirsche Koeffizienten sind. Der Ursprung der Casimirschen Koeffizienten tritt hier besonders deutlich in Erscheinung. Sie sind die Matricelemente des Operators

$$\frac{\partial H_0}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial p_i} - \frac{\partial H_0}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial q_i} = [H_0,] \quad (84)$$

zwischen geraden und ungeraden Entwicklungsfunktionen und sind direkt mit dem reversiblen Anteil der Veränderung der Verteilung im Phasenraum verknüpft.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat CALLEN⁵ festgestellt, daß Casimirsche Koeffizienten stets gleich Null sein müssen. Dieses Ergebnis ist durchaus im Einklang mit dem unseren; denn CALLEN sieht in seiner Differentialgleichung für die Verteilungsfunktion — er behandelt tatsächlich den quantenmechanischen Fall und damit die Differentialgleichung für die zeitliche Änderung der Dichtematrix — vom quantenmechanischen Analogon des Operators (84) ab. Unter dieser einschränkenden Annahme würden auch wir für die Matricelemente $h_{\beta\alpha}$ den Wert Null erhalten.

Wir erwähnen hier nur kurz zwei Beispiele, bei denen die Casimirschen Koeffizienten sehr wohl von Null verschieden sein können. Das eine Beispiel betrifft elektrische Netzwerke mit Induktivitäten neben Kapazitäten und Widerständen. Das andere Beispiel geben die dielektrischen Materialien im Gebiet der normalen Dispersion und Absorption. In beiden Beispielen treten Casimirsche Koeffizienten auf, wenn das Verhalten des Netzwerks bzw. des dielektrischen Materials mit Hilfe von inneren Variablen und Affinitäten beschrieben wird.

11. Ein Beispiel

Die im vorhergehenden Abschnitt vorgenommene Übersetzung der Gl. (18) in eine thermodynamische Theorie mit diskreten inneren Variablen zeigt nicht nur die formale Äquivalenz der Gl. (18), insbesondere also auch der Kramersschen Gl. (52), mit der konventionellen thermodynamischen Theorie der Relaxationserscheinungen (vgl. ⁹). Sie kann vielmehr auch praktisch durchaus nützlich sein. Wenn nämlich die Entwicklungsfunktionen X_α , Y_β nach steigender Zahl der Knotenflächen im Phasenraum geordnet sind, so darf man erwarten, daß die ξ_α, η_β um so schneller relaxieren, je größer ihr Index ist. Ändern sich die Parameter $x_i(t)$ über Zeitintervalle der Länge Δt nur wenig, so werden alle ξ_α, η_β von einem gewissen Index ab (der um so größer ist je kleiner Δt ist), praktisch stets den Gleichgewichtswert zu den jeweiligen $x_i(t)$ annehmen. Die unendlichen Gleichungssysteme (73) und (81) reduzieren sich dann auf endliche Gleichungssysteme.

Wir wollen diese Verhältnisse an einem Beispiel näher beleuchten. Dazu betrachten wir eine Gesamtheit von elektrischen Dipolen, die sich nur um eine raumfeste Achse drehen können, im elektrischen Feld.

Sei E die elektrische Feldstärke, μ das Dipolmoment, q der Drehwinkel und p der Drehimpuls, I das Trägheitsmoment des Dipols. Dann ist

$$\left. \begin{aligned} H_0 &= \frac{p^2}{2I}, & H_1 &= -\mu \sin q, & x_1 &= E, \\ f_0 &= (8\pi^3 I k T)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{p^2}{2I k T}\right). \end{aligned} \right\} \quad (85)$$

Mit $f = f_0 + \Psi$ lautet die Kramerssche Gl. (52) für kleine Feldstärken

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{p}{I} \frac{\partial \Psi}{\partial q} + \mu E \cos q \frac{\partial f_0}{\partial p} = \frac{\partial}{\partial p} \frac{L}{I} \left[p \Psi + I k T \frac{\partial \Psi}{\partial p} \right]. \quad (86)$$

Zur Vereinfachung der Schreibweise setzen wir $I k T = 1$. Ferner nehmen wir L als unabhängig von q und p an.

Ein zweckmäßiges orthogonales Funktionssystem ist zum einen Teil durch die ungestörte Verteilung $f_0(p)$ nahegelegt, zum anderen Teil durch den zyklischen Charakter der Koordinate q vorgezeichnet. Da der „Störungsterm“ in (86) von q nur in der Gestalt $\cos q$ abhängt, genügt es, sich auf Orthogonalfunktionen mit der q -Abhängigkeit $\sin q$ oder $\cos q$ zu beschränken. Wir setzen dementsprechend

$$\Psi = \xi_\alpha X_\alpha + \xi'_\alpha X'_\alpha + \eta_\alpha Y_\alpha + \eta'_\alpha Y'_\alpha \quad (87)$$

⁹ MEIXNER, J.: Z. Naturforsch. 4a, 594 (1949); 9a, 654 (1954).

mit

$$\frac{X_\alpha}{X'_\alpha} \left\{ = \frac{1}{\pi \sqrt{(2\alpha)!}} e^{-\frac{p^2}{2}} H e_{2\alpha}(p) \cdot \begin{Bmatrix} \sin q \\ \cos q \end{Bmatrix}, \right. \quad (88)$$

$$\frac{Y_\alpha}{Y'_\alpha} \left\{ = \frac{1}{\pi \sqrt{(2\alpha+1)!}} e^{-\frac{p^2}{2}} H e_{2\alpha+1}(p) \cdot \begin{Bmatrix} \cos q \\ \sin q \end{Bmatrix}. \right. \quad (89)$$

Die Funktionen He sind Hermite'sche Polynome.

Da $y_1 = -P$ ist, wobei P die mittlere Polarisation pro Teilchen bedeutet, so lauten die thermodynamischen Beziehungen (73) ($\delta_{\alpha\beta}$ ist das Kroneckersche Symbol)

$$-P = -\frac{\mu}{\sqrt{2}} \xi_0, \quad (90)$$

$$-A_\alpha = -\frac{\mu}{\sqrt{2}} \delta_{0\alpha} E + k T \xi_\alpha, \quad -A'_\alpha = k T \xi'_\alpha, \quad (91)$$

$$-B_\alpha = k T \eta_\alpha, \quad -B'_\alpha = k T \eta'_\alpha. \quad (92)$$

Einsetzen von (87) und (86), Multiplikation der Reihe nach mit X_β/t_0 , X'_β/t_0 , Y_β/t_0 , Y'_β/t_0 und Integration über p liefert wegen der Orthogonalitätseigenschaften und der Normierung der in (88) und (87) eingeführten Funktionen unter Verwendung bekannter Formeln für die Hermite'schen Polynome

$$I \dot{\xi}_\beta = -2\beta L \xi_\beta + \sqrt{2\beta+1} \eta_\beta + \sqrt{2\beta} \eta_{\beta-1}, \quad (93)$$

$$I \dot{\xi}'_\beta = -2\beta L \xi'_\beta - \sqrt{2\beta+1} \eta'_\beta - \sqrt{2\beta} \eta_{\beta-1}, \quad (94)$$

$$I \dot{\eta}_\beta = -(2\beta+1) L \eta_\beta - \sqrt{2\beta+1} \xi_\beta - \sqrt{2\beta+2} \xi_{\beta+1} + \delta_{0\beta} E, \quad (95)$$

$$I \dot{\eta}'_\beta = -(2\beta+1) L \eta'_\beta + \sqrt{2\beta+1} \xi'_\beta + \sqrt{2\beta+2} \xi'_{\beta+1}. \quad (96)$$

Die inneren Variablen zerfallen in zwei Gruppen, von denen die zweite, ξ'_β , η'_β , durch das elektrische Feld nicht angeregt werden kann und unabhängig von ihm relaxiert. Sie können daher gleich Null gesetzt werden. Wir haben daher nur die Gln. (93) und (95) weiter zu behandeln.

Nimmt man nur die Gleichungen für $\beta=0$ und setzt $\xi_1=0$, so ergibt sich als erste Näherung des Gleichungssystems (93), (95)

$$I \dot{\xi}_0 = \eta_0, \quad I \dot{\eta}_0 = -L \eta_0 - \xi_0 + \frac{\mu I}{\sqrt{2}} E. \quad (97)$$

Hieraus folgt, wenn man die Zeitdifferentiation $\frac{d}{dt}$ mit $\frac{L}{I} s$ bezeichnet,

$$\xi_0 = (1 + L^2 s + L^2 s^2)^{-1} \frac{\mu I}{\sqrt{2}} E \quad (98)$$

und nach Einsetzen in (98)

$$P = (1 + L^2 s + L^2 s^2)^{-1} \frac{\mu^2 I}{2} E. \quad (99)$$

Nimmt man zu den Gleichungen mit $\beta = 0$ noch eine weitere Gleichung, nämlich (94) mit $\beta = 1$, hinzu, so ergibt sich mit analoger Rechnung (man hat dann $\eta_1 = 0$ zu setzen)

$$P = \left[1 + L^2 s + L^2 s^2 + \frac{2s}{s+2} \right]^{-1} \frac{\mu^2 I}{2} E. \quad (100)$$

Allgemein erhält man

$$P = S^{-1} \frac{\mu^2 I}{2} E, \quad (101)$$

worin

$$S = 1 + L^2 s + L^2 s^2 + \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\frac{1}{2}(s+2)} + \frac{1}{\frac{2}{3}L^2(s+3)} + \\ + \frac{1}{\frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4}(s+4)} + \frac{1}{\frac{2 \cdot 4}{3 \cdot 5}L^2(s+5)} + \frac{1}{\frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{2 \cdot 4 \cdot 6}(s+6)} + \dots \end{array} \right\} \quad (102)$$

und die sukzessiven Näherungen nach der oben auseinandergesetzten Methode ergeben sich, indem man vom unendlichen Kettenbruch in (102) immer höhere Teilbrüche nimmt. Das Ergebnis (102) stimmt mit dem einer kürzlich veröffentlichten andersartigen Behandlung desselben Problems durch SACK¹⁰ überein.

Nebenbei sei bemerkt, daß (101) zu schreiben ist als

$$P = S^{-1} \frac{\mu^2}{2kT} E \quad (103)$$

und daß in (102) L^2 zu ersetzen ist durch L^2/IkT , wenn man sich von der Voraussetzung $I/kT = 1$ wieder frei machen will.

12. Schlußbemerkungen

Was die Ergebnisse der obigen Ausführungen zunächst zeigen, ist die Anwendbarkeit der Methoden der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse auf irreversible Gibbssche Gesamtheiten: Man könnte daher in diesem Sinne von einer statistischen Thermodynamik der irreversiblen Prozesse sprechen. Auch sie unterliegt natürlich den Einschränkungen, welche für die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse oft genug ausgesprochen worden sind, nämlich daß die betrachteten Gesamtheiten hinreichend wenig von Gesamtheiten abweichen, welche das thermodynamische Gleichgewicht repräsentieren.

¹⁰ SACK, R. A.: Proc. Phys. Soc. B **50**, 402, 414 (1957).

Die Onsagerschen Symmetrierelationen (mit Impulsumkehr, d.h. Umkehr der ungeraden Parameter) erlauben die Fundamentalgleichung für die Verteilungsfunktion (master equation) zu präzisieren. Eine wesentliche Einschränkung der zulässigen Kerne (d.h. im wesentlichen der Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen verschiedenen Punkten des Phasenraumes) ermöglicht die Forderung, daß die gehemmten Vorgänge auf die Liouvillesche Gleichung führen müssen im Verein mit dem Prinzip von der Unabhängigkeit der mechanischen und thermodynamischen Hemmungen oder von der Additivität der mechanischen und stochastischen Übergangswahrscheinlichkeiten. Der Begriff der gehemmten Vorgänge stellt eine Erweiterung des Begriffs der gehemmten Zustände in der Gleichgewichtsthermodynamik dar. Sie sind dadurch charakterisiert, daß man den phänomenologischen Koeffizienten die notwendigen und hinreichenden Bedingungen auferlegt, welche die Entropieproduktion bei beliebiger Verteilungsfunktion zu Null machen. Da sich solche Hemmungen, ebenso wie in der Gleichgewichtsthermodynamik, häufig kaum realisieren lassen, wäre es angezeigt, in solchen Fällen von fiktiv gehemmten Vorgängen zu sprechen.

Die Kerne lassen sich auf Grund dieses Prinzips in einen mechanischen und einen stochastischen Anteil aufspalten. Der erste Anteil ist durch die Hamilton-Funktion der betrachteten Systeme festgelegt. Für den zweiten Anteil gilt das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts (ohne Umkehr der Impulse!); er ist noch dadurch eingeschränkt, daß die Entropieproduktion nicht negativ sein darf und daß beim Übergang zur Bewegung im Koordinatenraum die Kontinuitätsgleichung (57) gelten muß.

Die übliche thermodynamische Beschreibung der irreversiblen Vorgänge mit diskreten inneren Variablen läßt sich zwanglos gewinnen, wenn man die Verteilungsfunktion nach einem orthonormalen Funktionensystem entwickelt, dessen Funktionen gerade bzw. ungerade in den Impulsen sind. Die Entwicklungskoeffizienten für die geraden bzw. ungeraden Funktionen haben dann die Bedeutung von geraden bzw. ungeraden inneren Variablen. Unmittelbar ergeben sich dann die Onsagerschen und Casimirschen Symmetrierelationen. Insbesondere werden die Casimirschen Koeffizienten als die Matricelemente des Operators (84) der reversiblen Änderung der Verteilungsfunktion erkannt.

Da das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts durch neuere Untersuchungen weitgehend quantenmechanisch begründet ist (vgl. z.B. VAN KAMPEN¹¹), so ist man im Grunde nicht mehr darauf angewiesen, die Onsagerschen und Casimirschen Beziehungen zusätzlich einzuführen.

¹¹ KAMPEN, N. G. VAN: Fortschr. Phys. **4**, 405 (1956). — Physica, Haag **20**, 603 (1954).

Vielmehr kann dann (21) als unmittelbare Folge des Prinzips vom detaillierten Gleichgewicht angesehen werden, während die Onsagerschen und Casimirschen Beziehungen in der Beschreibung mit diskreten inneren Variablen eine fast triviale Folge von (21) unter Zuhilfenahme des Postulats über die gehemmten Vorgänge sind. Wenn es allgemein richtig ist, daß man bei langsamen Vorgängen sich mit einer endlichen Zahl der Gln. (81) begnügen darf (etwa $\alpha=1, 2, \dots, n$, wenn die X_α und Y_α nach steigender Zahl von Knotenflächen geordnet sind, wobei dann $\xi_{n+1}, \xi_{n+2}, \dots, \eta_{n+1}, \eta_{n+2}, \dots$ in diesen Gleichungen gleich Null zu setzen wären), so ist die Gültigkeit der Onsagerschen und Casimirschen Beziehungen auch für eine endliche Zahl von inneren Variablen eine triviale Folge. Anderenfalls hätte man die gealterten Systeme genauer zu analysieren (ähnlich wie in ¹²) und wir haben keinen Zweifel, daß dieses Ergebnis bestehen bleibt. Es ist dies im übrigen kein physikalisches, sondern ein rein mathematisches Problem.

Man bestätigt übrigens leicht an Hand der Gln. (71) und (79), daß die Impedanzfunktion oder Impedanzmatrix (bei mehreren Parametern x_i) der betrachteten Gesamtheit eine positive Funktion ist, d.h. dieselben allgemeinen Eigenschaften besitzt, wie die Impedanzfunktion oder Impedanzmatrix eines elektrischen Netzwerkes. Dies ist in Übereinstimmung mit allgemeinen Sätzen¹³.

Natürlich gelten die ganzen Ausführungen nur für homogene Systeme; Transporterscheinungen werden thermodynamisch erst sinnvoll bei Systemen mit sehr vielen Freiheitsgraden. Eine Erweiterung der Theorie auf solche Situationen erscheint durchaus möglich und ist zum Teil schon durch die erwähnte Arbeit von LEBOWITZ und BERGMANN vorgezeichnet.

Auf die besonderen Verhältnisse beim Vorliegen von äußeren Magnetfeldern werden wir an anderer Stelle eingehen.

¹² MEIXNER, J.: Z. Physik **131**, 456 (1952).

¹³ MEIXNER, J.: Z. Physik **139**, 30 (1954).

Aus dem Max-Planck-Institut für Metallforschung und dem Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart

Mechanismen der Keimbildung in Kristallen

Von

ULRICH DEHLINGER

(Eingegangen am 19. September 1957)

Die für Keimbildungsvorgänge in Metallen und Legierungen gemessenen Aktivierungswärmen sind mit einer kennzeichnenden Ausnahme durchweg von der Größenordnung der Aktivierungswärmen elementarer Atombewegungen ($Q \approx 50$ kcal) bzw. Versetzungsbewegungen ($Q \approx 1$ kcal). Zur Erklärung wird der Begriff der Reaktionsordnung in Kristallen thermodynamisch definiert und gezeigt, daß sich präformierte Keime schon oberhalb der Gleichgewichtstemperatur T_u des Vorgangs aus dem Versetzungsnetz bilden können. Weiter existiert eine unterhalb T_u liegende Temperatur T_m (Martensitpunkt), bei der diese Keime durch Vorgänge erster Ordnung makroskopisch wachstumsfähig werden. Zwischen T_u und T_m werden die Keime nur nach Überschreiten einer durch Gitterverzerrungen bestimmten Energieschwelle und damit durch einen Vorgang höherer Ordnung wachstumsfähig.

Der von TAMMANN geschaffene Begriff der Keimbildung ist entscheidend für das Verständnis aller mit einer Änderung der Atomfiguration verbundenen Vorgänge in Festkörpern, also der Umwandlungen im festen und flüssigen Zustand, Ausscheidungen, der Einstellung regelmäßiger Atomverteilungen, des plastischen Fließens und der Rekristallisation. Wenn man nämlich unter Keimbildung die meist mikroskopisch feststellbare Tatsache versteht, daß ein Vorgang in sehr kleinen Bezirken beginnt, so daß sich dort die neue Konfiguration nahezu vollständig ausbildet, wenn man aber nicht verlangt, daß sich die Keimbildung deutlich (etwa in ihrer Temperaturabhängigkeit) von dem nachfolgenden Keimwachstum unterscheiden lassen soll oder gar einen bestimmten Mechanismus fordert, dann ist Keimbildung bei allen genannten Vorgängen eine unmittelbare Folge des atomistischen Aufbaus der Stoffe. Bei allen Konfigurationsänderungen kristalliner Stoffe müssen ja Atome Maxima der potentiellen Energie (und damit auch der freien Energie) überschreiten*. Nach den allgemeinen Gesetzen der Statistik ist aber die Temperaturbewegung der Atome, die sie dazu befähigt, so ungleichmäßig verteilt, daß nur einige wenige gleichzeitig einen solchen Schritt ausführen können. Mit anderen Worten heißt das, daß Reaktionen höherer Ordnung so unwahrscheinlich sind, daß

* Durch diesen Umstand unterscheidet sich die Kinetik der Festkörper grundsätzlich von der der Gase. Die Stellung der Flüssigkeiten in dieser Beziehung ist noch nicht geklärt.

mit ihnen nicht gerechnet werden darf, wenn derselbe Gesamtvorgang auch durch Reaktionen niederer Ordnung vor sich gehen kann. Es ist also von vornherein sicher, daß alle Vorgänge an einzelnen Atomen oder Atomgruppen des Anfangszustands beginnen.

Zu einem Keim im oben definierten Sinn kommen wir dann, wenn wir noch fordern, daß an diesen Stellen die neue Konfiguration schon nahezu vollständig erreicht ist, ehe sie in der Umgebung merkbar begonnen hat. Eine solche autokatalytische Funktion besitzt aber jeder mit einer Formänderung oder Atomkonfiguration verbundene Keim. Wie bekannt¹ hängt sie damit zusammen, daß bei der Bildung eines Keims Gitterbaufehler (d.h. neue Oberflächen, Versetzungen, Lückenatome, Gitterlücken) zwangsläufig entstehen müssen. Die hierfür notwendige zusätzliche Energie (die allgemein Verzerrungsenergie genannt werden soll) muß von der den Vorgang antreibenden chemischen (freien) Energie aufgebracht werden, so daß die resultierende freie Energie je Atom, die die Geschwindigkeit bestimmt, durch sie verringert wird. Aus geometrischen Gründen wird aber diese Verringerung mit wachsender Keimgröße kleiner. Daher ist die Geschwindigkeit des Wachstums der Keime größer als die der Keimbildung. Außerdem ist notwendig, daß eine genügend große chemische freie Energiedifferenz (je Atom oder auch Mol) zwischen Anfangs- und Endzustand des Vorgangs bei der Arbeitstemperatur zur Verfügung steht. Daher ist z.B. beim Übergang einer regelmäßigen in eine regellose Atomverteilung, der unter langsam ansteigender Arbeitstemperatur ausgeführt wird, keine Keimbildung zu erwarten.

Die Arbeitstemperatur, deren Differenz gegenüber der Gleichgewichtstemperatur die zur Verfügung stehende chemische freie Energie bestimmt, ist beim plastischen Fließen zu ersetzen durch die äußere Spannung. Dementsprechend wird die plastische Verformung eines Stoffs mit verfestigungslosem Fließbereich (sog. ideal plastischer Körper, z.B. Fe—C) ebenfalls über eine Keimbildung vor sich gehen müssen, während ein sich verfestigender Körper (z.B. die reinen flächenzentrierten Metalle) ohne Keimbildung, d.h. über die ganze Stablänge nahezu gleichmäßig fließt. Die Keimbildung im verfestigungslosen Bereich von Fe—C usw. hat das Auftreten der oberen Streckgrenze sowie der bekannten Lüdersschen Bänder zur Folge*, die anzeigen, daß der Gesamtvorgang in diesem Fall genauso inhomogen abläuft wie etwa die Bildung von Martensitnadeln.

Der Mechanismus des jeweiligen Keimbildungsvorgangs, d.h. die Art der zugrunde liegenden elementaren Atombewegung, ihre Statistik und

* Eine genauere Theorie der oberen Streckgrenze auf dieser Grundlage wird demnächst in der Z. f. Metallkde. veröffentlicht werden.

¹ Vgl. vor allem M. VOLMER, Kinetik der Phasenbildung. Leipzig 1939.

Thermodynamik wird sich empirisch in erster Linie aus einem Vergleich der dabei auftretenden Aktivierungswärmen Q mit den bei Elementarvorgängen beobachteten ergeben. Zwei Keimbildungen sind bekannt, deren Q wesentlich größer als 50 kcal je Mol ist, das ist der Vorgang bei der Umwandlung des weißen in graues Zinn² mit $Q = 120$ kcal je Mol und bei der Rekristallisation von (nicht reinem) Aluminium³ mit $Q = 120$ bis 139 kcal. (Die zugehörigen Wachstumsvorgänge haben hier eine wesentlich kleinere Aktivierungsenergie, nämlich $Q = 50$ bzw. 33 bis 54 kcal.) Bei den Ausscheidungsvorgängen⁴ konnte man Keimbildung und -wachstum nicht trennen, die z.B. bei Al—Cu für die einzelnen Vorgänge der Aushärtung gemessenen Werte von Q kommen durchweg der Aktivierungsenergie der Diffusion nahe.

Bei den martensitähnlichen Umwandlungen, zu denen auch die des Cobalts⁵ zu rechnen ist, ist der einzige Fall, in dem eine vom Wachstum der Keime gesonderte Keimbildung im Laufe der Zeit beobachtet und die Schwellenenergie gemessen wurde, die bei etwa 130° K beobachtete Martensitbildung⁶ mit $Q = 6000$ bis 14000 kcal in Fe—Ni mit 3,6% Mn und 23,2% Ni. Dieser Vorgang betrifft aber nur die unterhalb des Martensitpunkts nachträglich gebildeten Keime. Diejenigen, die an diesem Punkt und nahe darunter wachstumsfähig werden, brauchen überhaupt keine meßbare Zeit und bilden sich offensichtlich durch einen etwas anderen Vorgang schon oberhalb des Martensitpunkts („präformierte Keime“). Da für diesen Mechanismus keine Zeitabhängigkeit beobachtet wurde, muß seine Aktivierungsenergie Q sehr klein, von der Größenordnung 1 bis 3 kcal sein.

Wenn man nun versucht, die Keimbildungsvorgänge in Kristallen atomistisch, d.h. im Zusammenhang mit dem Gitterbau sowie den Erfahrungen über Diffusion, Relaxation und Plastizität zu verstehen, wird man wie in der Gaskinetik den Begriff der Reaktionsordnung zugrunde legen müssen. Da aber im festen Körper viele Atombewegungen untereinander gekoppelt sind, wird man die Reaktionsordnung nur mit Hilfe der Thermodynamik definieren können. Man benutzt dazu die Tatsache, daß bei allen mit Umlagerung von Atomen verbundenen Vorgängen im festen Zustand Reihen von metastabilen Gleichgewichtszuständen, d.h. Minima der freien Energie, durchlaufen werden, zwischen welchen sich Maxima befinden. Wir nennen nun Reaktionsordnung die Zahl der statistisch nahezu unabhängigen Elementarereignisse, die notwendig

² BURGERS, W. G., u. L. J. GROEN: Disc. Faraday Soc. **23**, 19 (1957).

³ HAEZNER, F., u. K. LÜCKE: Z. Metallkde. **46**, 110 (1955).

⁴ Vgl. DEHLINGER, U., u. H. FRANZ: Z. Metallkde. **48**, 176 (1957).

⁵ SEEGER, A.: Z. Metallkde. **44**, 247 (1953).

⁶ SHIH, C. H., B. L. AVERBACH u. M. COHEN: Trans. Amer. Inst. Min. Metallurg.

¹ Engrs. **203**, 183 (1955).

sind, um ein solches Maximum zu erreichen, die Höhe des Maximums ist gleich der Aktivierungsenergie (Schwellenenergie) Q des Vorgangs. Solche Elementarereignisse können z.B. bestehen in der Wanderung eines Zwischengitteratoms (Diffusion von C in Fe usw.) oder einer Gitterlücke sowie in der Bildung einer Gitterlücke gleichzeitig mit einem Zwischengitteratom.

Besonders wichtig ist nun die Tatsache, daß auch die Wanderung von Versetzungslinien (und damit auch die Entstehung von Versetzungen an Frank-Read-Quellen) als ein solches Elementarereignis erster Ordnung zu betrachten ist. Bekanntlich besteht für die Lage der Versetzungslinien ein mit der Gitterkonstanten periodisches Potential, das sog. Peierls-Potential, dessen Schwellen beim Wandern der Versetzungen überschritten werden müssen. SEEGER⁷ und DONT⁸ haben die „Brownische Bewegung“ der Versetzungslinien, d.h. das Überschreiten der genannten Schwellen unter dem Einfluß der Gitterschwingungen, theoretisch untersucht. Das Ergebnis kann in folgender Weise ausgedrückt werden: Eine in einer Mulde des Peierls-Potentials liegende Versetzungslinie führt dauernd Schwingungen nach Art einer Saite aus, deren Frequenz etwa 10^7 je sec ist. Diese Schwingungen haben eine statistische schwankende Amplitude, und mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit w_i je Zeiteinheit überschreitet dabei die Versetzungslinie die Schwelle und gelangt in eine stabile Lage in der benachbarten Mulde. w_i ist in komplizierter Weise von der Temperatur abhängig, näherungsweise kann es in der Boltzmannschen Form

$$w_i = 10^7 e^{-\frac{Q}{RT}} \frac{1}{\text{sec}} \quad \text{ausgedrückt werden,}$$

wobei Q für reine, flächenzentrierte Metalle bei sehr tiefer Temperatur etwa 1 kcal je Mol, also sehr klein, ist. Diese Bewegung der Versetzungslinie ist also in derselben Weise statistisch unabhängig und elementar wie die Diffusionsbewegung eines Zwischengitteratoms. Die Bewegungen der vielen Einzelatome, die an der Versetzungslinie beteiligt sind und um kleine Stücke mitgehen müssen, sind also mechanisch (wie bei einer Kettenreaktion) miteinander gekoppelt, die Versetzung als Ganzes ist eine dynamisch-statistische Einheit.

Da die genannten Elementarereignisse mit elastischen Deformationen in Wechselwirkung stehen, d.h. durch Spannungen beeinflusst werden, geben sie Anlaß zu Relaxationen elastischer Vorgänge und können so einzeln experimentell untersucht werden. Insbesondere erzeugt die beschriebene Versetzungsbewegung, die durch Schubspannungen beschleunigt wird, das von BORDONI aufgefundene Tieftemperaturmaximum der

⁷ SEEGER, A.: Phil. Mag. (8) **1**, 651 (1956).

⁸ DONT, H.: Diss. Stuttgart 1957. Z. Physik **149**, 111 (1957).

Relaxation verformter Metalle. Bekanntlich wird durch eine Relaxation der entsprechende Elastizitätsmodul (hier Schubmodul) verkleinert, wenn die Deformationsgeschwindigkeit so gering ist, daß die irreversible, d.h. Schwellen überschreitende Wanderung der Versetzungen sich der rein elastischen Scherung überlagern kann. Bis heute sind in Festkörpern nur solche Relaxationserscheinungen bekannt, die mit elementaren Vorgängen erster Ordnung, wie sie oben beschrieben wurden, zusammenhängen.

Den bisherigen Theorien der Keimbildung in Kristallen lag mehr oder weniger deutlich ausgesprochen die Vorstellung zugrunde, daß die den Keim bildenden Atome zunächst das Matrixgitter verlassen und sich dann im Keim kondensieren. Man kann dann leicht die minimale Keimgröße, d.h. die Zahl der Atome, bei der die freie Energie des Zustands das oben erwähnte Maximum überschreitet — das ist aber nicht anderes als die Reaktionsordnung —, in Funktion der Temperatur ausrechnen. Die sich ergebenden Zahlen für tatsächlich vorkommende Keimbildungsfälle und die daraus abzuschätzende Aktivierungsenergie sind so groß, daß die Unmöglichkeit der genannten Annahme evident wird.

Demgegenüber ist auf den Satz hinzuweisen, daß rein geometrisch jeder (kohärente) Keim in jeder Matrix durch aufeinanderfolgende Elementarereignisse der oben beschriebenen Art, also durch Verschiebung von Atomen plus Versetzungen im Gitter, erzeugt werden kann. Für die Konzentrationsänderungen, die durch Atomverschiebungen herzustellen sind, ist der Satz selbstverständlich. Daß er aber auch für Gitteränderungen gilt, die durch zwischen Keim und Matrix eingelagerte Versetzungen (mit kontinuierlich veränderlichen Burgers-Vektoren) erzeugt werden, hat KRÖNER⁹ bewiesen. Darüber hinaus hat er gezeigt, daß zu jeder Kombination eines Keims mit einer Matrix eine eindeutig bestimmte Versetzungsverteilung gehört und daß die dabei auftretende Eigenspannungsenergie (Verzerrungsenergie, d.h. Grenzflächenenergie plus elastischer Spannungsenergie) mit dem Quadrat der Summe ihrer Burgers-Vektoren parallel geht. Wird die Orientierung des Keims zur Matrix geändert, so ändert sich auch die Versetzungsverteilung und die Verzerrungsenergie¹⁰.

Nun ist der Verlauf der freien Energie des Zustands (etwa je Gramm-atom der Legierung genommen) während der allmählichen Ausbildung

⁹ KRÖNER, E.: Z. Naturforsch. **11a**, 969 (1956). Vgl. auch KRÖNER, E.: Kontinuumstheorie der Versetzungen und Eigenspannungen (Erg. angew. Math.), Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957.

¹⁰ VON KNAPP, H., u. U. DEHLINGER, Acta Met. **4**, 289 (1956), wurde für Martensit die Verzerrungsenergie als Funktion der Keimgröße aus den Kristallographischen Daten berechnet und damit die Größe T_m und die Wachstumsgeschwindigkeit abgeschätzt.

der Keime zu bestimmen. Es ist von großem Nutzen, wenn man diese Frage als Problem der Versetzungsstatik, gekoppelt mit Konzentrationsänderungen, betrachtet. Man kann zunächst thermodynamisch folgenden Satz ableiten: Die verallgemeinerten Elastizitätsmoduln G_{eff} , die den Verschiebungen γ vom alten Gitter in das neue entsprechen, werden bei der wahren Gleichgewichtstemperatur T_u des Vorgangs zu Null und sind unterhalb derselben negativ. Dabei handelt es sich wie in der Relaxationstheorie um gemittelte Moduln und um Verschiebungen, die so langsam sind, daß die dabei zu überschreitenden Energieschwellen durch die Temperaturbewegung überwunden werden. Wenn dieser Satz auf die Verschiebung von Versetzungen angewandt wird, ist wegen der hier kleinen Schwellenenergie die in Frage kommende minimale Verschiebungszeit meist verhältnismäßig kurz, bei höheren Temperaturen kaum beobachtbar klein. Wenn man sich derartig langsam von hohen Temperaturen her dem Umwandlungspunkt im Zustandsschaubild nähert, ist das Versetzungsnetz ständig im (metastabilen) Gleichgewicht, wobei seine Konfiguration durch Aufspaltung in Teilversetzungen (z.B. in die zwei, einen Stapelfehler einschließenden Halbversetzungen des flächenzentrierten Gitters) sowie durch Aneinanderrücken verschiedener Versetzungslinien sich derart ändert, daß es mindestens an einzelnen Stellen die Geometrie des neuen Gitters annähert. So entstehen die präformierten Keime schon oberhalb der Gleichgewichtstemperatur des Zustandsschaubildes.

In dem Ausdruck für die freie Energie des Gesamtzustands kann man zweifellos ein additives Glied abspalten, das der Energie der Verschiebung γ (die eine Funktion des Orts im Gitter ist) entspricht. Es lautet $F_c = \int \frac{1}{2} G_{\text{eff}} \gamma^2 dV$, die Integration ist über das ganze Volumen des Präparates zu erstrecken. Wenn γ überall den dem neuen Gitter entsprechenden Maximalwert annimmt, ist F_c nichts anderes als die freie Energiedifferenz zwischen altem und neuem Gitter, beide homogen, unendlich groß und fehlerfrei vorausgesetzt, also das, was man gewöhnlich als den chemischen Anteil der freien Energie bezeichnet. Aus den thermodynamischen Gleichgewichtsgesetzen folgt bekanntlich, daß F_c oberhalb der wahren Gleichgewichtstemperatur positiv, unterhalb derselben negativ und dazwischen Null wird.

Außer diesem F_c enthält die freie Energie des Übergangszustands während der Keimbildung noch Glieder, die von der Vertauschungs-entropie der Atomverteilung herrühren (für das folgende aber nicht von Bedeutung sind) sowie die oben erwähnte Verzerrungsenergie E_o . Diese ist stets positiv, steigt mit zunehmender Keimgröße i ständig an, jedoch ist der Anstieg zu Beginn steiler als im späteren Verlauf. Wenn der Keim bei jeder Größe i eine abgegrenzte Oberfläche besitzt, der eine

bestimmte Grenzflächenenergie zukommt, wird die Steilheit $\partial E_v / \partial i$ für sehr kleine i sogar unendlich. Wenn aber der Keim durch kontinuierliches Verschieben von Versetzungen gebildet wird, fällt gerade dieses Stadium sehr kleiner i ganz weg, eine einigermaßen definierte Grenze kommt erst bei größeren Werten von i in Frage und ihre Energie führt dann zu keinem unendlichen Wert von $\partial E_v / \partial i$.

Da E_v stets positiv bleibt und wenig temperaturabhängig ist, während F_c negativ wird, gibt es im Fall nicht unendlicher Steilheit der Kurve von E_v eine bestimmte Temperatur T_m unterhalb T_u , von der ab die Kurve der freien Energie $F = F_c + E_v$ mit zunehmendem i ständig abnimmt. Quantitativ ist sie dadurch bestimmt, daß

$$-\frac{\partial F_c}{\partial i} = \left(\frac{\partial E_v}{\partial i} \right)_{i_{\max}}$$

gilt, wobei der rechts stehende Ausdruck mit seinem Maximalwert einzusetzen ist. Ist das Präparat auf diese unterhalb T_u liegende Temperatur abgekühlt, kann nach dem zweiten Hauptsatz die gesamte Reaktion ebenso wie die Bildung des präformierten Keims durch aufeinanderfolgende Vorgänge erster Ordnung vor sich gehen mit einer der Aktivierungsenergie dieser Vorgänge entsprechenden Geschwindigkeit. Zwischen Keimbildung und Keimwachstum besteht dann kein grundsätzlicher Unterschied. Man kann auch sagen, bei der Temperatur T_m ist der im allgemeinen schon bei höherer Temperatur präformierte Keim thermodynamisch wachstumsfähig geworden.

In dem Temperaturgebiet zwischen T_m und T_u muß während der Reaktion ein Maximum der freien Energie durchlaufen werden, was dem zweiten Hauptsatz widerspricht und daher nur durch einen statistischen Schwankungsvorgang erreicht werden kann. Er besteht darin, daß innerhalb der kurzen Zeit, in der ein Elementarereignis auf der durch die Aktivierungsenergie gekennzeichneten Schwelle verweilt, noch $(n-1)$ andere Ereignisse ihre Schwelle erreichen. Nach der oben gegebenen Definition handelt es sich also um eine Reaktion n -ter Ordnung. Die für den Gesamtvorgang zu messende Aktivierungsenergie (die allein beobachtbar ist) wird nahezu gleich der Summe der n -Einzelwerte sein, vermehrt um die (stets positive) Verzerrungsenergie des Schwellenzustands. Im Gegensatz zu den Vorgängen erster Ordnung tritt also hier die auf der Wechselwirkung der Elementarereignisse beruhende Verzerrungsenergie (Oberflächenenergie) in die Aktivierungsenergie ein*. Sie ist von der gleichen Größenordnung wie die Q -Werte der

* Der einfachste Vorgang zweiter Ordnung mit Versetzungen ist wohl das Überschneiden zweier kombinierter Halbversetzungen über eine ruhende Versetzungslinie, das nach A. SEEGER, Handbuch der Physik, Bd. 7, 1 (1955) in Cu eine Aktivierungswärme von 90 kcal erfordert, die von der Wechselwirkung zwischen den beiden Halbversetzungen herrührt.

Einzelereignisse. Daher ist eine Reaktion höherer Ordnung immer wesentlich langsamer als eine geometrisch ähnliche von der ersten Ordnung.

Diese theoretischen Sätze erklären, warum nach dem Gesagten bei den meisten Keimbildungsvorgängen in Metallen Aktivierungsenergien von der Größenordnung der Q -Werte von Elementarereignissen beobachtet wurden. Bei den sog. diffusionslosen Umwandlungen (Martensit und Co-Umwandlung) handelt es sich nur um Versetzungsbewegungen mit $Q \approx 1$ kcal, bei den Keimbildungen der Ausscheidungsvorgänge sind diese gekoppelt mit Atomdiffusion, deren Aktivierungsenergie dann entscheidend ist. Eine Ausnahme bildet die Zinnumwandlung. Hier liegt zweifellos eine Keimbildung höherer Ordnung vor. Nach dem oben Gesagten ist jedoch kaum anzunehmen, daß sich dabei die Atome einzeln umordnen, vielmehr werden auch hier Versetzungsbewegungen eintreten. Der Grund für die Ausnahme ist darin zu suchen, daß die Zinnumwandlung eine ganz ungewöhnlich große Volumänderung von 19% erfordert. Daher ist die Kurve der Verzerrungsenergie schon bei kleinen Werten von i sehr steil, die Temperatur T_m liegt daher so tief, daß sie bisher nicht erreicht wurde, vielleicht gar nicht erreichbar ist. Deshalb findet die tatsächlich beobachtete Keimbildung in dem Gebiet zwischen T_u und T_m statt, wo sie von höherer Reaktionsordnung sein muß.

Autorenverzeichnis des 149. Bandes

- APPEL, H., und H. SCHOPPER, Messung der Korrelation zwischen β - und zirkular polarisierter γ -Strahlung an Co^{60} , Zr^{95} und Sb^{124} . S. 103.
- ARTMANN, K., Berücksichtigung der Elektronen-Korrelation in der Quantenchemie. S. 299.
- BARTELS, H., und R. BEUCHELT, Über die typischen Erscheinungsformen im Spektrum dichter Plasmen. I. (Theoretische Grundlagen.) S. 594.
- — Über die typischen Erscheinungsformen im Spektrum dichter Plasmen. II. Deutung der spektralen Strahl-dichteverteilung dichter Plasmen an Stoßentladungen über Quecksilber-höchststreckbögen. S. 608.
- BARTH, N., Lichtelektrische Leitung in KCl-Kristallen. S. 370.
- BARTSCHAT, A. s. GOBRECHT, H. S. 511.
- BASS, R., D. ROSSBERG und G. ZIEGLER, Die elastischen Konstanten des Eises. S. 199.
- BAYER, H., Über den Verlauf des Brechungsindex und der Dielektrizitätskonstante im Bereich des Inversionspektrums (Mikrowellenspektrums) von NH_3 bei Drucken zwischen 10^{-3} und 1 Torr unter besonderer Berücksichtigung der Linie $J=3$ $K=3$. S. 550.
- BEUCHELT, R. s. BARTELS, H. S. 594, 608.
- BOGEN, P., Experimentelle Prüfung der Holtsmarkschen Theorie der Linienverbreiterung. S. 62.
- BOHDANSKY, J., Über die Emission eines Hg-Hochdruckbogens im gesamten Ultrarot. S. 383.
- BRANDMÜLLER, J., und H. SCHRÖTTER, Das Intensitätsverhältnis von Raman- und Rayleigh-Linien beim Tetrachlorkohlenstoff. S. 131.
- BREITLING, G., Übergangseffekte bei schnellen Elektronenstrahlen. S. 180.
- BROCKES, A., Über Veränderungen des Aufbaus organischer Folien durch Elektronenbestrahlung. S. 353.
- BUCKEL, W., und R. HILSCH, Die Stabilisierung des Zwischenzustandes der Supraleitung durch kritische Ströme. §. 1.
- DEHLINGER, U., Mechanismen der Keimbildung in Kristallen. S. 647.
- DIETZE, H.-D., Theorie der Blochwandwölbung mit Streufeldeinfluß. S. 276.
- DONTH, H., Zur Theorie des Tieftemperaturmaximums der inneren Reibung von Metallen. S. 111.
- EBERBECK, W., Die K-Kantenstrukturen der Elemente verschiedener $A_{III}B_V$ -Verbindungen. S. 412.
- ECKER, G., Abweichungen von dem Holtsmark-Profil der Balmer-Linien im Plasma. S. 254.
- und J. FASSBENDER, Zum Leitungsmechanismus von CdS-Sandwichzellen. S. 571.
- FASSBENDER, J. s. ECKER, G. S. 571.
- FISCHER, A., Elektrolumineszenz von Diamant. S. 107.
- FISCHER, A. s. SCHWAGER, E. A. S. 345, 347.
- FITZKY, H. G., R. HONERJÄGER und W. WILKE, Zum Inversionsspektrum des N^{14}H_3 . S. 471.
- GLOCKER, R., und D. MESSNER, Die Berücksichtigung der kohärenten Streuung bei der Ermittlung der wirksamen Röntgenstrahlenenergie. S. 480.
- GOBRECHT, H., H.-E. GÜMLICH, H. NELKOWSKI und D. LANGER, Kathodo-Elektro - Lumineszenzerscheinungen bei Zinksulfid-Phosphoren. S. 504.
- und A. BARTSCHAT, Über die Halbleitereigenschaften von synthetischen Herzenbergit-(SnS)-Kristallen. S. 511.
- GUGGENBERGER, TH., Die Bremsstrahlung von Elektronen im Felde von Ionen an der kurzwelligen Grenze. S. 523.
- GÜMLICH, H.-E. s. GOBRECHT, H., H. NELKOWSKI und D. LANGER. S. 504.
- GÜNTHER, K. G., Zum Kondensationsverhalten hochsiedender Substanzen. S. 538.
- HAHN, D., und F.-W. SEEMANN, Die Bedeutung von Randschichten und Polarisationsfeldern für die Elektrolumineszenz. S. 486.
- HILSCH, R. s. BUCKEL, W. S. 1.

- HOFMEISTER, E., und E. MEYER, Bestimmung des Brechungsindex dünner Fettsäureschichten. S. 340.
- HONERJÄGER, R. s. FITZKY, H. G., und W. WILKE. S. 471.
- HOUTERMANS, H., Der Aktivierungsquerschnitt des Thuliumisotop Tm^{170} und die Bestimmung der Intensität der nutzbaren Quanten. S. 215.
- HUANG, L. Y., Röntgen-Bildwandler-Mikroskopie. S. 225.
- HUSTER, E., und E. ZIEGLER, Zur Ausbreitung der Entladung in selbstlöschenden Zählrohren. II. S. 583.
- KOCH, W. s. MÖLLENSTEDT, G., und R. SPEIDEL. S. 377.
- KOSWIG, H. D., Über die Absorptionsspektren der Silberhalogenide mit Zusätzen von zweiwertigen Anionen bei tiefen Temperaturen. S. 204.
- und O. STASIW, Zum Absorptionsspektrum von Störstellenelektronen in Ionengittern. S. 210.
- KÜHN, H., Untersuchungen über das Auftreten von hochfrequenten Schwingungen an einer Ionenquelle mit magnetischem Führungsfeld. S. 267.
- LANGER, D. s. GOBRECHT, H., H.-E. GUMLICH und H. NELKOWSKI. S. 504.
- LUCHNER, K., Über die Thermolumineszenz von natürlichem Flußspat. S. 435.
- MADER, S., Elektronenmikroskopische Untersuchung der Gleitlinienbildung auf Kupfereinkristallen. S. 73.
- MEIER, H., Quantitative Untersuchung der spektralen Emission an Stoßentladungen über einen Quecksilberhöchstdruckbogen. S. 40.
- MEIXNER, J., Zur statischen Thermodynamik irreversibler Prozesse. S. 624.
- MESSNER, D. s. GLOCKER, R. S. 480.
- MEYER, E., und G. SESSLER, Schallausbreitung in Gasen bei hohen Frequenzen und sehr niedrigen Drucken. S. 15.
- MEYER, E. s. HOFMEISTER, E. S. 340.
- MÖLLENSTEDT, G., R. SPEIDEL und W. KOCH, Stehende Lichtwellen nach O. WIENER, elektronenmikroskopisch sichtbar gemacht. S. 377.
- MÜLLER, W., Der Ablauf einer elektrischen Drahtexplosion, mit Hilfe der Kerr-Zellen-Kamera untersucht. S. 397.
- NELKOWSKI, H. s. GOBRECHT, H., H.-E. GUMLICH und D. LANGER. S. 504.
- REIMER, L., Magnetische, elektrische und elektronenoptische Untersuchungen zur thermischen Umwandlung kathodenzerstäubter Nickelschichten. S. 425.
- RÖHRDANZ, K., und K. ULMER, Die Emission negativer Ionen bei Einwirkung von Chlormolekülen auf Caesiumoberflächen. S. 432.
- ROSSBERG, D. s. BASS, R., und G. ZIEGLER. S. 199.
- SCHMUTZER, E., Beitrag zur projektiven Relativitätstheorie. S. 329.
- SCHÖNHEIT, E., Massenspektroskopische Untersuchungen der Photoionisation in Gasen. S. 153.
- SCHOPPER, H. s. APPEL, H. S. 103.
- SCHRÖTTER, H. s. BRANDMÜLLER, J. S. 131.
- SCHWAGER, E. A., und A. FISCHER, Einige Bemerkungen zur Frage der „Selbstaktivierung“ des ZnS . S. 345.
- — Ein empfindlicher Nachweis für Blei und der Einbau von Blei in Zinksulfid. S. 347.
- SEGER, K., Verzögerte Elektronenemission und äußerer Photoeffekt von Germanium nach Elektronenbeschuß. S. 453.
- SEEMANN, F.-W. s. HAHN, D. S. 486.
- SEN, D. K., A Static Cosmological Model. S. 311.
- SESSLER, G. s. MEYER, E. S. 15.
- SPEIDEL, R. s. MÖLLENSTEDT, G., und W. KOCH. S. 377.
- SRIVASTAVA, G. P., Errata zu Electric susceptibility of ethyl chloride in the centimetre region. Bd. 148, S. 242—247 (1957). S. 396.
- STASIW, O. s. KOSWIG, H. D. S. 210.
- SUPEK, I., Elektrische Leitfähigkeit der Metalle bei tiefen Temperaturen. S. 324.
- ULMER, K. s. RÖHRDANZ, K. S. 432.
- WILKE, W. s. FITZKY, H. G., und R. HONERJÄGER. S. 471.
- ZIEGLER, E. s. HUSTER, E. S. 583.
- G. s. BASS, R., und D. ROSSBERG. S. 199.

OCT 8 1957
Postverlagsort Berlin

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

STERLING
CHEMISTRY
LIBRARY

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

149. BAND, 1. HEFT

MIT 61 FIGUREN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 23. AUGUST 1957)



SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1957

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die „*Zeitschrift für Physik*“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u.ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Autorenkorrekturen, d.h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag OHG

Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 2492 51,

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30, Tel. 27901

149. Band

Inhalt

1. Heft
Seite

BUCKEL, W., und R. HILSCH, Die Stabilisierung des Zwischenzustandes der Supraleitung durch kritische Ströme. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 25. Mai 1957)	1
MEYER, E., und G. SESSLER, Schallausbreitung in Gasen bei hohen Frequenzen und sehr niedrigen Drucken. Mit 19 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. April 1957)	15
MEIER, H., Quantitative Untersuchung der spektralen Emission an Stoßentladungen über einen Quecksilberhöchstdruckbogen. Mit 12 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. April 1957)	40
BOGEN, P., Experimentelle Prüfung der Holtsmarkschen Theorie der Linienverbreiterung. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. Mai 1957)	62
MADER, S., Elektronenmikroskopische Untersuchung der Gleitlinienbildung auf Kupfereinkristallen. Mit 16 Figuren im Text. (Eingegangen am 28. März 1957)	73
APPEL, H., und H. SCHOPPER, Messung der Korrelation zwischen β - und zirkular polarisierter γ -Strahlung an Co^{60} , Zr^{95} und Sb^{124} . (Eingegangen am 11. Juli 1957)	103
FISCHER, A., Elektrolumineszenz von Diamant. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 21. Juni 1957)	107
DONTH, H., Zur Theorie des Tieftemperaturmaximums der inneren Reibung von Metallen. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 23. Mai 1957)	111

NOV 26 1957

Postverlagsort Berlin

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

STERLING
CHEMISTRY
LIBRARY

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

149. BAND, 2. HEFT

MIT 62 FIGUREN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 2. OKTOBER 1957)



SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1957

Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die „Zeitschrift für Physik“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Hazel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Autorenkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag OHG

Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 249251,
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30, Tel. 27901

149. Band

Inhalt

2. Heft
Seite

BRANDMÜLLER, J., und H. SCHRÖTTER, Das Intensitätsverhältnis von Raman- und Rayleigh-Linien beim Tetrachlorkohlenstoff. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 14. Juni 1957)	131
SCHÖNHEIT, E., Massenspektroskopische Untersuchungen der Photoionisation in Gasen. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 9. März 1957)	153
BREITLING, G., Übergangseffekte bei schnellen Elektronenstrahlen. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 1. Juni 1957)	180
BASS, R., D. ROSSBERG und G. ZIEGLER, Die elastischen Konstanten des Eises. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 26. Juni 1957)	199
KOSWIG, H. D., Über die Absorptionsspektren der Silberhalogenide mit Zusätzen von zweiwertigen Anionen bei tiefen Temperaturen. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 5. Juli 1957)	204
KOSWIG, H. D., und O. STASIW, Zum Absorptionsspektrum von Störstellenelektronen in Ionengittern. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 5. Juli 1957)	210
HOUTERMANS, H., Der Aktivierungsquerschnitt des Thuliumisotop Tm^{170} und die Bestimmung der Intensität der nutzbaren Quanten. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 29. Juni 1957)	215
HUANG, L. Y., Röntgen-Bildwandler-Mikroskopie. Mit 23 Figuren im Text. (Eingegangen am 19. Juni 1957)	225
ECKER, G., Abweichungen von dem Holtsmark-Profil der Balmer-Linien im Plasma. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 11. Juli 1957)	254

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Postverlagsort Berlin

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

STERLING
CHEMISTRY
LIBRARY

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

149. BAND, 3. HEFT

MIT 51 FIGUREN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 19. OKTOBER 1957)



SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1957

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von K. Scheel und H. Geiger, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von M. v. Laue und R. W. Pohl. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die „Zeitschrift für Physik“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Hazel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Autorenkorrekturen, d.h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag OHG

Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 24 92 51,

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30, Tel. 27 90 1

149. Band	Inhalt	3. Heft Seite
KÜHN, H., Untersuchungen über das Auftreten von hochfrequenten Schwingungen an einer Ionenquelle mit magnetischem Führungsfeld. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 16. Juli 1957)		267
DIETZE, H.-D., Theorie der Blochwandwölbung mit Streufeldeinfluß. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. Juli 1957)		276
ARTMANN, K., Berücksichtigung der Elektronen-Korrelation in der Quantenchemie. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 8. August 1957)		299
SEN, D. K., A Static Cosmological Model. (Eingegangen am 1. Juli 1957)		311
SUPEK, I., Elektrische Leitfähigkeit der Metalle bei tiefen Temperaturen. (Eingegangen am 8. Juni 1957)		324
SCHMUTZER, E., Beitrag zur projektiven Relativitätstheorie. (Eingegangen am 8. April 1957)		329
HOFMEISTER, E., und E. MEYER, Bestimmung des Brechungsindex dünner Fettsäureschichten. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. Juli 1957)		340
SCHWAGER, E. A., und A. FISCHER, Einige Bemerkungen zur Frage der „Selbstaktivierung“ des ZnS. (Eingegangen am 25. Juli 1957)		345
SCHWAGER, E. A., und A. FISCHER, Ein empfindlicher Nachweis für Blei und der Einbau von Blei in Zinksulfid. (Eingegangen am 25. Juli 1957)		347
BROCKES, A., Über Veränderungen des Aufbaus organischer Folien durch Elektronenbestrahlung. Mit 12 Figuren im Text. (Eingegangen am 6. Juli 1957)		353
BARTH, N., Leitelektrische Leitung in KCl-Kristallen. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. Juli 1957)		370
MÖLLENSTEDT, G., R. SPEIDEL und W. KOCH, Stehende Lichtwellen nach O. WIENER, elektronenmikroskopisch sichtbar gemacht. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. Juli 1957)		377
BOHDANSKY, J., Über die Emission eines Hg-Hochdruckbogens im gesamten Ultrarot. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 20. Juli 1957)		383
Errata. G. P. SRIVASTAVA: Electric susceptibility of ethyl chloride in the centimetre region. Bd. 148, S. 242—247 (1957)		396

Postverlagsort Berlin

DEC 17 1957

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

STERLING
CHEMISTRY
LIBRARY

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

149. BAND, 4. HEFT

MIT 67 FIGUREN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 31. OKTOBER 1957)



SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1957

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die „*Zeitschrift für Physik*“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u.ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Autorenkorrekturen, d.h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag OHG

Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 24 92 51,

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30, Tel. 279 01

149. Band

Inhalt

4. Heft

Seite

MÜLLER, W., Der Ablauf einer elektrischen Drahtexplosion, mit Hilfe der Kerr-Zellen-Kamera untersucht. Mit 16 Figuren im Text. (Eingegangen am 26. Juni 1957)	397
EBERBECK, W., Die K-Kantenstrukturen der Elemente verschiedener $A_{III}B_{VI}$ -Verbindungen. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 28. Juli 1957)	412
REIMER, L., Magnetische, elektrische und elektronenoptische Untersuchungen zur thermischen Umwandlung kathodenzerstäubter Nickelschichten. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 5. August 1957)	425
RÖHRDANZ, K., und K. ULMER, Die Emission negativer Ionen bei Einwirkung von Chlormolekülen auf Caesiumoberflächen. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 19. Juli 1957)	432
LUCHNER, K., Über die Thermolumineszenz von natürlichem Flußspat. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 24. Juli 1957)	435
SEEGER, K., Verzögerte Elektronenemission und äußerer Photoeffekt von Germanium nach Elektronenbeschuß. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 11. Juli 1957)	453
FITZKY, H. G., R. HONERJÄGER und W. WILKE, Zum Inversionsspektrum des $N^{14}H_3$. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 2. August 1957)	471
GLOCKER, R., und D. MESSNER, Die Berücksichtigung der kohärenten Streuung bei der Ermittlung der wirksamen Röntgenstrahlenenergie. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. August 1957)	480
HAHN, D., und F.-W. SEEMANN, Die Bedeutung von Randschichten und Polarisationsfeldern für die Elektrolumineszenz. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 24. Juli 1957)	486
GOBRECHT, H., H.-E. GÜMLICH, H. NELKOWSKI und D. LANGER, Kathodo-Elektro-Lumineszenzerscheinungen bei Zinksulfid-Phosphoren. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 23. Juli 1957)	504
GOBRECHT, H., und A. BARTSCHAT, Über die Halbleitereigenschaften von synthetischen Herzenbergit-(SnS)-Kristallen. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 23. Juli 1957)	511

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Postverlagsort Berlin
JAN 15 1958

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

STERLING
CHEMISTRY
LIBRARY

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

149. BAND, 5. (SCHLUSS-)HEFT

MIT 28 FIGUREN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 25. NOVEMBER 1957)



SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

1957

Z.
Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die „Zeitschrift für Physik“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u.ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Autorenkorrekturen, d.h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag OHG

Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 24 92 51,

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30, Tel. 2 79 01

149. Band

Inhalt

5. (Schluß-)Heft

	Seite
GUGGENBERGER, TH., Die Bremsstrahlung von Elektronen im Felde von Ionen an der kurzwelligen Grenze. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 6. September 1957)	523
GÜNTHER, K. G., Zum Kondensationsverhalten hochsiedender Substanzen. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 19. August 1957)	538
BAYER, H., Über den Verlauf des Brechungsindex und der Dielektrizitätskonstante im Bereich des Inversionsspektrums (Mikrowellenspektrums) von NH_3 bei Drucken zwischen 10^{-3} und 1 Torr unter besonderer Berücksichtigung der Linie $f = 3$ $K = 3$. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 21. August 1957)	550
ECKER, G., und J. FASSBENDER, Zum Leitungsmechanismus von CdS-Sandwichzellen. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 1. August 1957) . .	571
HUSTER, E., und E. ZIEGLER, Zur Ausbreitung der Entladung in selbstlöschenden Zählrohren. II. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 12. September 1957)	583
BARTELS, H., und R. BEUCHELT, Über die typischen Erscheinungsformen im Spektrum dichter Plasmen. I. (Theoretische Grundlagen.) Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 3. August 1957)	594
BARTELS, H., und R. BEUCHELT, Über die typischen Erscheinungsformen im Spektrum dichter Plasmen. II. Deutung der spektralen Strahldichteverteilung dichter Plasmen an Stoßentladungen über Quecksilberhöchst-druckbögen. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 3. August 1957) .	608
MEIXNER, J., Zur statistischen Thermodynamik irreversibler Prozesse. (Eingegangen am 2. September 1957)	624
DEHLINGER, U., Mechanismen der Keimbildung in Kristallen. (Eingegangen am 19. September 1957)	647
Autorenverzeichnis	655

THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO



3 8198 318 811 773

